

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representation of  
The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表平6-506709

第3部門第3区分

(43) 公表日 平成6年(1994)7月28日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I
C 0 8 F 299/00	MRN	7442-4J	
C 0 8 L 57/00	LMH	7242-4J	
G 0 3 F 7/027	5 1 1	9019-2H	
H 0 5 K 3/00		F 6921-4E	
3/28		D 7511-4E	

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 24 頁)

(21) 出願番号	特願平4-507819
(85) (22) 出願日	平成4年(1992)2月28日
(85) 翻訳文提出日	平成5年(1993)8月27日
(86) 国際出願番号	PCT/US92/01328
(87) 国際公開番号	WO92/15628
(87) 国際公開日	平成4年(1992)9月17日
(31) 優先権主張番号	662, 540
(32) 優先日	1991年2月28日
(33) 優先権主張国	米国 (US)
(31) 優先権主張番号	842, 030
(32) 優先日	1992年2月26日
(33) 優先権主張国	米国 (US)

(71) 出願人	イー・アイ・デュボン・ドゥ・ヌムール・ アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州 19898. ウ イルミントン. マーケットストリート1007
(72) 発明者	フライド, マイケル アメリカ合衆国ニュージャージー州 08057. ムーアズタウン. イーストメイブ ルアベニュー50
(72) 発明者	ベリヤサミー, ムーカン アメリカ合衆国デラウェア州 19810. ウ イルミントン. ベニングトンドライブ2623
(74) 代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 コームポリマーバインダー含有の感光性組成物

(57) 【要約】

感光性配合物例えばフォトレジストソルダーマスクなどに特に有用な新規な種類のコームポリマーが開示されている。これらの組成物は線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる、親水性基を含む枝分かれポリマー生成物すなわちコームポリマーからなる。線状ポリマー主鎖セグメントは約10,000～約500,000の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を持ち、そして枝ポリマーセグメントは約40,000又はそれより小さい重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を持ち、その中で主鎖セグメントの枝セグメントに対する重量比は200/1から1/4までの範囲内であり、そして枝セグメントは35%～100%の親水性基を含む。本発明のコームポリマーは架橋性モノマーを含む感光性組成物例えばソルダーマスクにおけるバインダーとして特に有用である。化学線に露光すると、そのような感光性組成物のソルダーマスクコーティングはすぐれた靱性と柔軟性とをもつ永久保護ソルダーマスクを形成する。

## 請求の範囲

1. 線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる親水性基を含む枝分かれポリマー生成物であって、ここで枝ポリマー生成物は少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分及び少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの付加重合の間に形成され、ここで
  - (a) エチレン性不飽和マクロマー成分は40,000より大きくない重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、
  - (b) 線状ポリマー主鎖セグメントは約10,000〜約500,000の重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、
  - (c) 線状ポリマー主鎖セグメントの枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)に対する重量比は約200/1から約1/4までの範囲内にあり、そして
  - (d) 枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)は約35%〜100%の親水性基を含む、ものである上記枝分かれポリマー生成物。
2. 親水性基がプロトン性基である請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
3. 親水性基がヒドロキシ、アミノ、アンモニウム、アミド、イミド、ウレタノ、ウレイド、又はメルカプト；又はカルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、リン酸、又はホスホン酸又はその塩である請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
4. 親水性基が酸基であり、エチレン性不飽和マクロマー成分が約50〜約650の酸価を持ち、そして枝ポリマー生成物が約20〜約90の酸価を持つ請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
5. 親水性基がアミン基であり、エチレン性不飽和マクロマー成分が約35〜約550のアミン価を持ち、そして枝ポリマー生成物が約20〜約90のアミン価を持つ請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
6. マクロマー成分が数百から約40,000までの重量平均分子量( $M_w$ )を持つ請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
7. エチレン性不飽和マクロマー成分が約6,000から約15,000までの重量平均分子量( $M_w$ )を持つ請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
8. エチレン性不飽和マクロマー成分がマクロマー成分を形成させるために使用する2〜約500のモノマーユニットの分子量と同等の重量平均分子量( $M_w$ )を持つ請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
9. エチレン性不飽和マクロマー成分が30〜200のモノマーユニットを含む請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
10. エチレン性不飽和マクロマー成分が枝分かれポリマー生成物を形成させるために使用する成分の少なくとも0.5重量%からなる請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
11. エチレン性不飽和マクロマー成分が枝分かれポリマー生成物を形成させるために使用する成分の少なくとも約0.5〜約80重量%からなる請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
12. エチレン性不飽和マクロマー成分が末端エチレン基を含む線状ポリマー、コポリマー又はオリゴマーであり、そしてマクロマー成分が1つ又はそれより多いビニルモノマーの遊離基重合により形成される請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
13. マクロマー成分がアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸又はマレイン酸及びそれらの無水物、エステル、アミド、イミド又はニトリルからなる群より選ばれる少なくとも1つ又はそれより多いビニルモノマーから形成される請求項12記載の枝分かれポリマー生成物。
14. ビニルモノマー成分がメチルメタクリレート(MMA)；エチルメタクリレート(EHA)；ブチルメタクリレート(BHA)；2-エチルヘキシルメタクリレート；メチルアクリレート(MA)；エチルアクリレート(EA)；ブチルアクリレート(BA)；2-エチルヘキシルアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート(BEHA)；2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)；メタクリル酸(MAA)；アクリル酸(AA)；イタコン酸(IA)及び無水イタコン酸、半エステル及びイミド；マレイン酸及び無水マレイン酸、半エステル及びイミド；アミノエチルメタクリレート；1-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート；ジエチルアミノエチルメタクリレート；アミノエチルアクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート；ジエチルアミノエチルアクリレート；アクリルアミド；N-1-オクチルアクリルアミド；ビニルメチルエーテル；スチレン(S)；アルファ-メチルスチレン；酢酸ビニル；及び塩化ビニルからなる群より選ばれる請求項12記載の枝分かれポリマー生成物。
15. エチレン性不飽和モノマー成分が遊離基重合性ビニルモノマーである請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。
16. ビニルモノマーがアクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸又はマレイン酸及びそれらの無水物、エステル、アミド、イミド又はニトリルからなる群より選ばれる請求項15記載の枝分かれポリマー生成物。
17. ビニルモノマー成分がメチルメタクリレート(MMA)；エチルメタクリレート(EHA)；ブチルメタクリレート(BHA)；2-エチルヘキシルメタクリレート；メチルアクリレート(MA)；エチルアクリレート(EA)；ブチルアクリレート(BA)；2-エチルヘキシルアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート(BEHA)；2-ヒドロキシエチルアクリレート(HEA)；メタクリル酸(MAA)；アクリル酸(AA)；イタコン酸(IA)及び無水イタコン酸、半エステル及

びイミド：マレイン酸及び無水マレイン酸、半エステル及びイミド；アミノエチルメタクリレート：1-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート；ジエチルアミノエチルメタクリレート；アミノエチルアクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート；ジエチルアミノエチルアクリレート；アクリルアミド；N-1-オクチルアクリルアミド；ビニルメチルエーテル；スチレン(S)；アルファ-メチルスチレン；酢酸ビニル；及び塩化ビニルからなる群より選ばれる請求項15記載の枝分かれポリマー生成物。

18. 枝ポリマーセグメント、線状ポリマー主鎖セグメント、エチレン性不飽和マクロマー成分又はエチレン性不飽和コモノマー成分の少なくとも1つは、官能基が-COOR、-OR、-SR(式中Rは水素、1~12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール又はアラルキル、複素環式、又は-OR<sub>1</sub>であることができ、式中R<sub>1</sub>は1~12の炭素原子のアルキル、アリール、アルカリール又はアラルキルであることができ

る)；-CN；ハロゲン；-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>又は-C(=O)NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>(式中R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素、1~12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、-CH<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>(式中R<sub>4</sub>は水素、1~12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、ア

ラルキルであることができる)であることができ、又はR<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は一緒に複素環式環を形成することができ

る)；-C(=O)R<sub>4</sub>(式中R<sub>4</sub>、R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素、1~12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、又は-COORであることができ、又はR<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>及び/又はR<sub>4</sub>は環状基を形成することができる)；-SO<sub>2</sub>R<sub>5</sub>；ウレタン基；イソシアネート又はブロックされたイソシアネート基；ウレア基；オキシラン基；アジリジン基；キノンジアジド基；アゾ基；アジド基；ジアゾニウム基；アセチルアセトキシ基；-SiR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>R<sub>8</sub>(式中R<sub>6</sub>、R<sub>7</sub>及びR<sub>8</sub>は1~12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル又は-OR<sub>9</sub>であることができ、式中R<sub>9</sub>は1~12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキルであることができる)；又は-OSO<sub>2</sub>R<sub>10</sub>、-OP(=O)R<sub>11</sub>、-PO<sub>2</sub>R<sub>12</sub>、-PR<sub>13</sub>R<sub>14</sub>R<sub>15</sub>、-OP(=O)R<sub>16</sub>、-SR<sub>17</sub>R<sub>18</sub>、又は-N(=R<sub>19</sub>)R<sub>20</sub>R<sub>21</sub>基(式中R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>及びR<sub>21</sub>は水素、1~12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキルであることができる)；又は前述のいずれかの塩又はオニウム塩である1つ又はそれより多い官能基を持つ請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。

19. 官能基がカルボキシ、ヒドロキシ、アミノ基、アミド基、ビニル基、ウレタン基、イソシアネート基、ブ

ロックイソシアネート基又はそれらの組合わせである請求項18記載の枝分かれポリマー生成物。

20. 枝分かれポリマーセグメント又はエチレン性不飽和マクロマー成分の少なくとも1つが1つ又はそれより多いカルボキシ、ヒドロキシ、アミノ基、アミド基、ビニル基、ウレタン基、イソシアネート基、ブロックイソシアネート基又はそれらの組合わせを持つ請求項18記載の枝分かれポリマー生成物。

21. マクロマー成分がコバルト化合物を触媒連鎖移動剤として使用する遊離基重合法により形成される請求項1記載の枝分かれポリマー生成物。

22. コバルト化合物がコバルト(II)化合物である請求項21記載の枝分かれポリマー生成物。

23. コバルト(II)化合物がベンタシアノコバルト(II)化合物又はビシナルイミノヒドロキシイミノ化合物、ジヒドロキシイミノ化合物、ジアザジヒドロキシイミノジアルキルデカジエン、ジアザジヒドロキシイミノジアルキルウンデカジエン、テトラアザテトラアルキルシクロテトラデカテトラエン、テトラアザテトラアルキルシクロテトラデカテトラエン、ビス(ジフルオロポリル)ジフェニルグリオキシマト、ビス(ジフルオロポリル)ジメチルグリオキシマト、N,N'-ビス(サリチリデン)エチレンジアミン、ジアルキルジアザジオキソジアルキルデカジエン、又はジアルキルジアザジオキソジアルキルトリデカジエンのコバルト(II)キ

レートである請求項22記載の枝分かれポリマー生成物。

24. (A) 線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる親水性基を含む枝分かれポリマー生成物(その中で枝ポリマー生成物は少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分及び少なくとも1つのエチレン性不飽和コモノマーの付加重合の間に形成され、ここで

(a) エチレン性不飽和マクロマー成分は40,000より大きくない重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を持ち、

(b) 線状ポリマー主鎖セグメントは約10,000~約500,000の重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を持ち、

(c) 線状ポリマー主鎖セグメントの枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)に対する重量比は約200/1から約1/4までの範囲内にあり、そして

(d) 枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)は約35%~100%の親水性基を含む)、及び

(B) 少なくとも1つの光活性又は熱活性成分からなる感受性組成物。

25. 成分(B)が化学線への露光により環化し、二量体化し、架橋し、遊離基を生成し、イオン種を生成し又は解離する請求項24記載の感受性組成物。

26. 成分(B)が光開始剤、光増感剤又はそれらの組合わせである請求項24記載の感受性組成物。

27. 成分(B)が光可溶性化剤である請求項24記載の感受性組成物。
28. 成分(B)が光脱増感剤である請求項24記載の感受性組成物。
29. 成分(B)が光阻害剤である請求項24記載の感受性組成物。
30. 成分(B)が光崩壊性成分である請求項24記載の感受性組成物。
31. 成分(B)がフォトクロミックである請求項24記載の感受性組成物。
32. 成分(B)が光還元性又は光酸化性である請求項24記載の感受性組成物。
33. 成分(B)が光付着性又は光剥離性である請求項24記載の感受性組成物。
34. 成分(B)が光粘着化剤又は光脱粘着化剤である請求項24記載の感受性組成物。
35. 成分(B)が化学線への露光により屈折率が変化するか又は変化を起こさせる物質である請求項24記載の感受性組成物。
36. 成分(B)が光磁性又は光脱磁性である請求項24記載の感受性組成物。
37. 成分(B)が光導電性又は光絶縁性である請求項24記載の感受性組成物。
38. 成分(B)が成分(a)に結合する請求項24記載の感受性組成物。

光又は未露光部分を変性する段階からなり、この感光性組成物は

(A) 線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる親水性基を含む枝分かれポリマー生成物(その中で枝ポリマー生成物は少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分及び少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの付加重合の間に形成され、その中で(a)エチレン性不飽和マクロマー成分は40,000より大きくない重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、(b)線状ポリマー主鎖セグメントは約10,000〜約500,000の重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、(c)線状ポリマー主鎖セグメントの枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)に対する重量比は約200/1から約1/4までの範囲内であり、そして(d)枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)は約35%〜100%の親水性基を含む)、及び

(B) 少なくとも1つの光活性成分  
からなるものである、基板上における感光性層の画像形成方法。

46. 感光性組成物を純粋な無溶剤感光性液体として適用する請求項45記載の方法。
47. 感光性組成物をコーティング溶液として適用しそして乾燥して固体感光層にする請求項44記載の方法。
48. 感光性組成物をその支持された固体感光層を覆層

39. 成分(B)が
  - (i) 重合性モノマー、及び
  - (ii) 化学線により活性化することができる開始系からなる請求項24記載の感受性組成物。
40. 重合性モノマーが1つ又はそれより多いエチレン性不飽和基を含む請求項39記載の感受性組成物。
41. 重合性モノマーが少なくとも1つのビニル又はアクリル化合物又はそれらの組合わせである請求項39記載の感受性組成物。
42. さらに線状、枝分かれ又は網状構造ポリマー、無機枝状物質又はそれらの組合わせを含む請求項24記載の感受性組成物。
43. 着色剤をその中に分散させた請求項24記載の感受性組成物。
44. 少なくとも1つの熱活性化させた硬化剤を含む請求項24記載の感受性組成物。
45. (1) 基版に感光性組成物を適用してその上に感光層を形成させ、
  - (2) 層を化学線に画像形成露光して露光及び未露光部分を形成させ、
  - (3) 露光又は未露光部分を除去するか、材料を露光又は未露光部分の表面の上又は中に付着させるか、又は表面を試薬で処理して露光又は未露光部分に画像を現像して画像形成層を形成させることにより層の露

することにより適用する請求項44記載の方法。

49. 層の露光又は未露光部分の少なくとも一部分を段階(3)の後に除去してレリーフ画像を形成させる請求項44記載の方法。
50. 層の露光又は未露光部分のすべてを段階(3)の後に基板表面から除去してステンシルレジスト部分及び残りの保護されていない基板表面部分を形成させる請求項49記載の方法。
51. 段階(3)の後に保護されていない基板表面部分をエッチングするか又は材料をその上に付着させることにより永久に変性する請求項50記載の方法。
52. 基板表面を変性した後、レジスト部分を基板から除去する請求項51記載の方法。
53. 保護されていない基板表面部分を、金属をその上にメッキするかはんだ付けすることにより付着させることにより変性する請求項51記載の方法。
54. 段階(3)の後、レジスト部分を加熱により、化学線に均一に露光することにより、化学試薬で処理することにより、又はその組合わせにより硬化させる請求項50記載の方法。
55. 層の露光又は未露光部分をそのためのアルカリ又は酸の水性現像液で除去する請求項49記載の方法。
56. 層の露光又は未露光部分をそのための有機溶剤現像液で除去する請求項49記載の方法。
57. 層の露光又は未露光部分を基板に密した残りの未

露光又は露光部分からはがし取る請求項49記載の方法。

58. 着色剤又は粉状材料を露光又は未露光表面に付着させて可視表面画像を形成させる請求項44記載の方法。

59. 段階3の後、段階(1)、(2)及び(3)を1回又はそれより多い回数繰り返して多層画像を形成させる請求項44及び請求項58記載の方法。

60. 光活性成分が

(a) 追加の重合性エチレン性不飽和モノマー、及び

(b) 化学線により活性化される開始系

からなる請求項56記載の方法。

61. (1) 回路パターンを持つ基板表面に光重合性組成物を適用してその上に光重合性層を形成させ、

(2) 層を化学線に画像形成露光して露光及び未露光部分を形成させ、

(3) 層の未露光部分を除去して露光部分にステンシルソルダーマスク画像及び回路パターンの残りの保護されない部分を形成させる段階からなり、

(A) 線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる親水性基を含む枝分かれポリマー生成物(その中で枝ポリマー生成物は少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分及び少なくとも1つのエ

1つ又はそれより多い親水性官能基を含む少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分から枝分かれポリマー生成物の付加重合の間に形成され、その中でエチレン性不飽和マクロマー成分は30,000より大きくない重量平均分子量( $M_w$ )及び約5より大きくない多分散度( $M_w/M_n$ )を持つ)、及び

(b) 少なくとも1つの光活性又は熱活性成分からなる感受性組成物。

65. 線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる親水性基を含む枝分かれポリマー生成物の分散体又は溶液からなるコーティング組成物であって、ここで枝ポリマー生成物は少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分及び少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの付加重合の間に形成され、ここで

(a) エチレン性不飽和マクロマー成分は40,000より大きくない重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、

(b) 線状ポリマー主鎖セグメントは約10,000〜約500,000の重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、

(c) 線状ポリマー主鎖セグメントの枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)に対する重量比は約200/1から約1/4までの範囲内であり、そして

(d) 枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)は約35%〜100%の親水性基を含む、

チレン性不飽和モノマーの付加重合の間に形成され、その中で(a)エチレン性不飽和マクロマー成分は40,000より大きくない重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、(b)線状ポリマー主鎖セグメントは約10,000〜約500,000の重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、(c)線状ポリマー主鎖セグメントの枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)に対する重量比は約200/1から約1/4までの範囲内であり、そして(d)枝ポリマーセグメント(1つ又は複数)は約35%〜100%の親水性基を含む);及び

(B) 少なくとも2つの末端エチレン性不飽和基を含む追加の重合性モノマー、及び

(C) 化学線により活性化される開始系からなるものである、その表面に浮き出した導電性回路パターンを持つ印刷回路基板状にソルダーマスクを形成させる方法。

62. 段階(3)の後、レジスト部分を加熱により、化学線に均一に露光することにより、化学試薬で処理することにより、又はそれらの組合わせにより硬化させる請求項61記載の方法。

63. 光重合性組成物が熱活性化された架橋部分を含む請求項61記載の方法。

64. (a) 線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した多数の枝ポリマーセグメントからなる枝分かれポリマー生成物(その中で枝ポリマーセグメントは

ものである上記コーティング組成物。

65. 架橋剤を含む請求項65記載のコーティング組成物。

67. 請求項65記載の枝分かれポリマー生成物の分散体又は溶液のドライフィルムでコートした基板。

68. 請求項65記載の枝分かれポリマー生成物の分散体又は溶液から得られるドライフィルム。

69. 請求項1記載の枝分かれポリマー生成物の分散体又は溶液から得られる成形物品。

明 細 書

## 発 明 の 名 称

コームポリマーバインダー含有の感光性組成物

## 関連出願の相互参照

この特許出願は1991年2月28日に提出した係属中の特許出願第07/662,540号の一部継続出願である。

## 発明の背景

本発明はコームポリマー (comb polymer) の一つの種類と考えられる物質の新規な組成物に関する。本発明はそのようなポリマー生成物を含む液体及び固体の画像形成用及び感光性組成物にも関し、そしてそのような組成物のフォトリソスト及びソルダーマスクとしての使用を含む。

ポリマー生成物は画像形成用及び感光性系の成分として、そして特にJ. Kosar, 「感光性系—非ハロゲン化顕像処理法の化学と応用」 (John Wiley & Sons, Inc., 1965)、及びより最近のJ. Sturge, V. Walworth and A. Shepp編集, 「画像形成の方法及び材料—Nebllette版、第8版 (Van Nostrand Reinhold, 1989) に記述されたような光画像形成系において使用される。そのような系においては、化学種が光活性成分を含む材料に衝突してその材料に物理的又は化学的变化を起こす。有用な画像又は現像処理して有用な画像にすることができる潜像はこのようにしてつくられる。画像形成に有用な代表的な化学種は近紫外部から可視スペクトル領域にわたる光で

マアームを持つ線状ポリマーということが出来る。そのようなポリマーは通常は慣用的なモノマーをマクロマーと共重合させることによりつくられる。マクロマーはKawakamiにより「ポリマーの化学及びエンジニアリングの辞典」、9巻、195~204ページ (John Wiley & Sons, New York, 1987) において数百~数万の分子量を持ち、末端にさらに重合することができる官能基、例えばエチレン、エポキシ、ジカルボン酸、ジオール又はシアミノ基を持つポリマーと定義されている。欧州特許出願第280,978号はそのようなポリマーの印刷用版 (printing forms) 又はレジストパターン製造に適用する光重合性材料における結合剤としての使用を開示している。開示したポリマーバインダーは膜形成コポリマーからなり、この物は少なくとも1つの相が室温より低いガラス転移温度を持ち、そして少なくとも1つの他の相が室温より高いガラス転移温度を持つ多相形態である。このコポリマーは10,000より大きい平均分子量 (重量平均) を持ち、そして1000~100,000の平均分子量 (重量平均) のエチレン性不飽和モノマーを使用してつくられる。

既存のコームポリマーの物理的及び化学的性質はある感光性系には望ましいが、使用するコームポリマーの枝ポリマーセグメントは高度に多分散状態であり、通常は高分子量を持ち、そして比較的製造費用が高い。明確な輪郭の構造を持ち、製造費用が安く、そして光画像形成系において良好に処理されて強靱、柔軟、密着性又は他

あり、そしてある場合には紫外線、深紫外線、X線及び電子ビームも含むことがある。

ポリマー生成物はそれ自身光活性であり得るが、一般には感光性組成物はポリマー生成物の外に1つ又はそれより多い光活性成分を含んでいる。化学線に露光すると、光活性成分は作用してレオロジー状態、溶解性、表面特性、屈折率、色、電導特性又は上のNeblletteの出版物に記述されているような感光性組成物の他の物理的又は化学的性質が変化する。

ポリマー生成物は上記Neblletteの出版物の第7章に記述されたような光重合性系に特に有用である。そのような光重合性系は典型的には結合剤として1つ又はそれより多い線状ポリマー、及び1つ又はそれより多い末端エチレン性不飽和の部位を持つ少なくとも1つの付加重合性モノマー成分を持つ。しばしば結合剤は単純なポリマーのブレンド、すなわち2つ又はそれより多いポリマーの均質な混合物であって、異なる種類のポリマー類の間に共有化学結合のないそれである。画像形成露光の間、モノマー成分は重合及び/又は架橋してポリマー又はポリマー網状構造を形成し、その中で少なくともいくつかのポリマー結合剤が捕捉され、それにより露光部分は光硬化又は不溶化される。

コームポリマーは多数の枝ポリマーセグメントが線状ポリマーの主鎖セグメントに沿って結合している特定の種類の枝分かれポリマーである。コームポリマーはポリ

の点で有用な親水性官能基を持つコームポリマーバインダーをつくり、そしてそれらの最終使用性能が改良される一方工程段階を減らす必要があるが、現在の技術では対処できない。

## 発明の概要

本発明は線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる親水性基を含む枝分かれポリマー生成物に関し、その中で枝ポリマー生成物は少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分及び少なくとも1つのエチレン性不飽和コモノマーの付加重合の間に形成され、その中で

(a) エチレン性不飽和マクロマー成分は40,000より大きくない重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、

(b) 線状ポリマー主鎖セグメントは約10,000~約500,000の重量平均分子量( $M_w$ )を持ち、

(c) 線状ポリマー主鎖セグメントの枝ポリマーセグメント (1つ又は複数) に対する重量比は約200/1から約1/4までの範囲内にあり、そして

(d) 枝ポリマーセグメント (1つ又は複数) は約35%~100%の親水性基を含む。

より詳しくは、本発明は親水性基を含む枝分かれポリマー生成物及び少なくとも1つの光活性又は熱活性成分からなる感受性組成物に関する。本発明の特定の具体例は

(a) 線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した多数の枝ポリマーセグメントからなる枝分かれポリマー生成物(その中で枝ポリマーセグメントは1つ又はそれより多い親水性官能基を含む少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分から枝分かれポリマー生成物の付加重合の間に形成され、その中でエチレン性不飽和マクロマー成分は30,000より大きくない重量平均分子重( $M_w$ )及び約5より大きくない多分散度( $M_w/M_n$ )を持つ)、及び

(b) 少なくとも1つの光活性又は熱活性成分からなる感受性組成物である。

#### 発明の詳細な記述

本発明の感受性組成物はポリマーアームとして知られる枝ポリマーセグメントを持つコムポリマーとして知られる新規な枝分かれポリマー生成物を含み、前記枝ポリマーセグメントは限定された分子重及び線状ポリマー主鎖セグメントに対する限定された重量比を持ち、そして典型的にはポリマー生成物に存在する親水性基の大部分を含む。この組成物は又触媒、光開始剤などの成分を含み、これらは組成物を熱及び/又は放射エネルギーに対して反応性にする。

#### ポリマー生成物

枝分かれポリマー生成物は親水性基を含み、そして線状ポリマー主鎖セグメントに沿って結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる。枝ポリマー

含有枝分かれポリマー生成物は典型的には約3〜約20重量%そして好ましくは約5%〜約10%の酸基を含む。そのような酸含有枝分かれポリマー生成物の枝ポリマーセグメントは典型的には存在する酸基の35%〜100%を含む。親水性基が酸基の場合、そのような枝ポリマー生成物は好ましくは約20〜約80、いっそう好ましくは約40〜約70の酸価を持ち、そしてエチレン性不飽和マクロマー成分は好ましくは約50〜約650、いっそう好ましくは約90〜約300の酸価を持つ。

もしくは枝分かれポリマー生成物は親水性基の主要部分として塩基性基例えばアミノ基を含むことができる。この場合、エチレン性不飽和マクロマー成分は好ましくは約20〜約80、いっそう好ましくは約40〜約70のアミン価を持ち、そしてエチレン性不飽和マクロマー成分は好ましくは約50〜約650、いっそう好ましくは約90〜約300のアミン価を持つ。

特定の具体化においては、枝分かれポリマー生成物は線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した多数の枝ポリマーセグメントからなり、その中で枝ポリマーセグメントは約30,000の重量平均分子重( $M_w$ )及び約5又はそれより低い多分散度( $M_w/M_n$ )を持ち、そしてそれに結合した少なくとも1つの親水性基を持つ。多分散度はその慣用的な意味で、重量平均分子重( $M_w$ )の数平均分子重( $M_n$ )に対する比すなわち $M_w/M_n$ で使用する。

生成物は少なくとも一つのエチレン性不飽和マクロマー成分及び少なくとも一つのエチレン性不飽和モノマーの遊離基付加重合の間に形成される。エチレン性不飽和マクロマー成分は40,000より大きくない重量平均分子重( $M_w$ )を持ち、そして重合により生成する線状ポリマー主鎖セグメントは約10,000〜約500,000の重量平均分子重( $M_w$ )を持つ。線状ポリマー主鎖セグメントの枝ポリマーセグメントに対する重量比は約200/1からの約1/4の範囲まで、好ましくは約80/20から約60/40までの範囲である。好ましくはマクロマー成分は数百〜約40,000、そしていっそう好ましくは約6,000〜約15,000の重量平均分子重( $M_w$ )を持つ。典型的にはそのようなエチレン性不飽和マクロマー成分はマクロマー成分を形成させるために使用する2〜約500のモノマーユニット、そして好ましくは30〜200のモノマーユニットの分子重と同等の重量平均分子重( $M_w$ )を持つことができる。

枝ポリマーセグメントは枝ポリマー生成物の中に存在する全親水性基の約35〜100重量%、そして好ましくは約50%〜100%を含む。好ましい親水性基はプロトン性基例えばヒドロキシ、アミノ、アンモニウム、アミド、イミド、ウレタノ、ウレイド、又はメルカプト;又はカルボン酸、スルホン酸、スルフィン酸、リン酸、又はホスホン酸、又はそれらの塩である。好ましくは、親水性基は酸基そして特にカルボン酸基であるが、その他の基例えばヒドロキシも存在することができる。本発明の酸

本発明の枝分かれポリマー生成物は1つ又はそれより多い親水性官能基がそれに結合する少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分のコポリマーである。一般に全ポリマー分子重は約500,000までであるが、より高い分子重も可能である。

枝分かれポリマー生成物は少なくとも0.5重量%の枝線状セグメントを含む。枝線状セグメントはポリマーアームとしても知られ、典型的には線状ポリマー主鎖セグメントに沿って均一に分布する。「ポリマーアーム」又は枝ポリマーセグメントはポリマー又は少なくとも2つの反復するモノマーユニットのオリゴマーであり、この物は線状ポリマーに共有結合により付着している。枝ポリマーセグメント又はポリマーアームはマクロマー及びモノマーの付加重合過程の間にマクロマー成分として枝分かれポリマー生成物中に組み込まれる。本発明の目的のための「マクロマー」は末端エチレン性不飽和重合性基を含む数百から約40,000までの分子重のポリマー、コポリマー又はオリゴマーである。好ましくはマクロマーはエチレン基により末端が封鎖された線状ポリマー又はコポリマーである。典型的には、枝分かれポリマー生成物は1つ又はそれより多いポリマーアームそして好ましくは少なくとも2つのポリマーアームを持つコポリマーであり、そして重合過程で使用されるモノマー成分の約0.5〜約80重量%がマクロマーであることを特徴とする。典型的には重合過程でマクロマーと一緒に使用する



コモノマー成分は同様に単一エチレン基を含み、この物はエチレン性不飽和マクロマーと共重合することができる。

エチレン性不飽和マクロマー及び生成する枝分かれポリマー生成物の枝ポリマーセグメントには1つ又はそれより多い親水性官能基が結合している。本発明の目的にとって、「親水性基」はマクロマー及び/又はそれが結合する枝分かれポリマー生成物の水性環境における溶解性、膨潤性、又は分散性を高める官能基を意味するものとする。好ましい親水性基はプロトン性官能基例えばヒドロキシ、カルボン酸、アミノ、アンモニウム、アミド、イミド、ウレタン、ウレイド、スルホン酸、スルフィン酸、リン酸、ホスホン酸、メルカプタン又はその塩である。官能基はエチレン性不飽和マクロマー中にその形成の間又はその後に組み込むことができるが、しかしながら典型的には枝分かれポリマー生成物の形成の前に組み込む。

線状ポリマー主鎖セグメントに付着する枝分かれポリマーセグメントは米国特許4,680,352及び米国特許4,694,054の一般的記述により誘導したエチレン性不飽和マクロマーから誘導されるそのいずれでもよく、前記開示は参照により本明細書に組み入れる。マクロマーはコバルト化合物特にコバルト(II)化合物を触媒連鎖移動剤として使用する遊離基重合法により製造される。コバルト(II)化合物はペンタシアノコバルト(II)化合物又は

はビシナルイミノヒドロキシイミノ化合物、ジヒドロキシイミノ化合物、ジアザジヒドロキシイミノジアルキルデカジエン、ジアザジヒドロキシイミノジアルキルウンデカジエン、テトラアザテトラアルキルシクロテトラデカテトラエン、テトラアザテトラアルキルシクロデカテトラエン、ビス(ジフルオロポリル)ジフェニルグリオキシマト、ビス(ジフルオロポリル)ジメチルグリオキシマト、N,N'-ビス(サリチリデン)エチレンジアミン、ジアルキルジアザ-ジオキソジアルキルデカジエン、又はジアルキルジアザジオキソジアルキルトリデカジエンのコバルト(II)キレートであることができる。低分子メタクリレートマクロマーを米国特許4,722,984に開示のようにペンタシアノコバルト(II)触媒連鎖移動剤を使用してつくることもでき、前記開示は参照により本明細書に組み入れる。

マクロマーの例はビニルポリマー、アクリルポリマー及びアクリルモノマーとビニルモノマーとのコポリマーであり、この場合ポリマー又はコポリマーは末端エチレン基及び親水性官能基を持つ。マクロマーの製造に使用できる好ましいモノマー成分はメチルメタクリレート(MMA)；エチルメタクリレート(EHA)；ブチルメタクリレート(BMA)；2-エチルヘキシルメタクリレート；メチルアクリレート(MA)；エチルアクリレート(EA)；ブチルアクリレート(BA)；2-エチルヘキシルアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)；

2-ヒドロキシエチルアクリレート(BEA)；メタクリル酸(MAA)；アクリル酸(AA)；エステル基が1-18の炭素原子を含むアクリル及びメタクリル酸のエステル；アクリル及びメタクリル酸のニトリル及びアミド；グリシフルメタクリレート及びアクリレート；イタコン酸(IA)及び無水イタコン酸、半エステル及びイミド；マレイン酸及び無水マレイン酸、半エステル及びイミド；アミノエチルメタクリレート；1-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート；ジエチルアミノエチルメタクリレート；アミノエチルアクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート；ジエチルアミノエチルアクリレート；アクリルアミド；N-1-オクチルアクリルアミド；ビニルメチルエーテル；スチレン(S)；アルファ-メチルスチレン；酢酸ビニル；塩化ビニルなどを含む。

従来技術のコムポリマーと対照的に、本発明の枝分かれポリマー生成物の枝分かれポリマーセグメントはそれから枝分かれポリマー生成物がつくられるマクロマー成分により決定される限定された分子量、多分散度及び親水性度を持つ。

本発明に有用なマクロマーは限定された分子量を持ち、そして限定された多分散度を持つことがある。好ましくはこのマクロマー約40,000から数百までの重量平均分子量( $M_w$ )を持つ。特定の具体化においてはマクロマーは約5又はそれより少ない多分散度( $M_w/M_n$ )を持つ。マ

クロマーの低い分子量限界はマクロマー形成に使用される2つ、3つ又は4つのモノマーユニットの分子量と同等である。好ましくはマクロマー成分はその形成に使用される2-約500のモノマーユニット、そして好ましくは30-200のモノマーユニットの分子量と同等の重量平均分子量( $M_w$ )を持つ。典型的にはマクロマー成分は枝分かれポリマー生成物の製造に使用する成分の約0.5-約80重量%、そして好ましくは約5-約50重量%からなる。

枝分かれポリマー生成物は慣用的な付加重合法のいずれによっても製造することができる。枝分かれポリマー生成物又はコムポリマーは1つ又はそれより多い相溶性のエチレン性不飽和マクロマー成分及び1つ又はそれより多い相溶性の慣用的なエチレン性不飽和コモノマー成分から製造することができる。好ましい付加重合可能なエチレン性不飽和コモノマー成分はメチルメタクリレート(MMA)；エチルメタクリレート(EHA)；ブチルメタクリレート(BMA)；2-エチルヘキシルメタクリレート；メチルアクリレート(MA)；エチルアクリレート(EA)；ブチルアクリレート(BA)；2-エチルヘキシルアクリレート；2-ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)；2-ヒドロキシエチルアクリレート(BEA)；メタクリル酸(MAA)；アクリル酸(AA)；イタコン酸(IA)及び無水イタコン酸、半エステル及びイミド；マレイン酸及び無水マレイン酸、半エステル及びイミド；

アミノエチルメタクリレート； $\epsilon$ -ブチルアミノエチルメタクリレート；ジメチルアミノエチルメタクリレート；ジエチルアミノエチルメタクリレート；アミノエチルアクリレート；ジメチルアミノエチルアクリレート；ジエチルアミノエチルアクリレート；アクリルアミド；N- $\epsilon$ -オクテチルアクリルアミド；ビニルメチルエーテル；スチレン(S)；アルファ-メチルスチレン；酢酸ビニル；塩化ビニルなどを含む。

本発明の枝分かれポリマー生成物の各構成要素の鎖状ポリマー主鎖セグメント及び／又は枝ポリマーセグメントは上述の親水性官能基を含む種々の官能基を含むことができる。「官能基」は直接原子価結合により又は結合基によりポリマー又は枝ポリマーセグメントに付着することができる任意の部分とする。ポリマー主鎖セグメント又は枝ポリマーセグメントが持つことができる官能基の例は-COOR、-OR、-SR（式中Rは水素、1～12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール又はアラルキル、複素環式、又は-OR<sub>1</sub>であることができ、式中R<sub>1</sub>は1～12の炭素原子のアルキル、アリール、アルカリール又はアラルキルであることができる）；-CN；-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>又は-C-NR<sub>2</sub>R<sub>3</sub>（式中R<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は水素、1～12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、-CB<sub>2</sub>OR<sub>4</sub>（式中R<sub>4</sub>は水素、1～12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、

アリール、アルカリール、アラルキルであることができる）であることができ、又はR<sub>2</sub>及びR<sub>3</sub>は一緒に複素環式

環を形成することができる）； $\begin{matrix} R_5 \\ | \\ -C-CR_6R_7 \end{matrix}$ （式中R<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及びR<sub>7</sub>は水素、1～12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキル、又は-COORであることができ、又はR<sub>5</sub>、R<sub>6</sub>及び／又はR<sub>7</sub>は環状基を形成することができる）；-SO<sub>2</sub>R<sub>8</sub>；ウレタン基；イソシアネート又はブロックされたイソシアネート基；ウレア基；オキシラン基；アジリジン基；キノンジアジド基；アゾ基；アジド基；ジアゾニウム基；アセチルアセトキシ基；-SiR<sub>9</sub>R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>（式中R<sub>9</sub>、R<sub>10</sub>及びR<sub>11</sub>は1～12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル又は-OR<sub>12</sub>であることができ、式中R<sub>12</sub>は1～12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキルであることができる）；又は-OSO<sub>2</sub>R<sub>13</sub>、-OPOR<sub>14</sub>、-PO<sub>2</sub>R<sub>15</sub>、-PR<sub>16</sub>R<sub>17</sub>R<sub>18</sub>、-OPOR<sub>19</sub>、-SR<sub>20</sub>R<sub>21</sub>、又は-N<sup>+</sup>R<sub>22</sub>R<sub>23</sub>R<sub>24</sub>基（式中R<sub>13</sub>、R<sub>14</sub>及びR<sub>15</sub>は水素、1～12の炭素原子のアルキル又はシクロアルキル、アリール、アルカリール、アラルキルであることができる）；又は前述のいずれかの塩又はオニウム塩である。好ましい官能基は-COOR、-OR、-NR<sub>2</sub>、アミド基、ビニル基、ウレタン基、イソシアネート基、ブロックされたイソシアネート基又はそれらの組合わせである。

官能基は枝ポリマー生成物のいずれの位置にあっても

よい。しかしながら、ある場合ポリマー生成物の鎖状ポリマー主鎖セグメントに高ポリマー特性を付与するモノマー及び枝ポリマーセグメントに親水性の外の物理的及び化学的官能性例えば溶解性、反応性などを付与するマクロマーを選択するのが望ましい。

本発明は単一の鎖状ポリマー主鎖セグメントに於いて化学的に結合した多数の枝ポリマーセグメントからなる枝分かれポリマー生成物の分散体、溶剤及び溶融液、コーティング及び成形物品にも関し、この場合枝ポリマーセグメントは1つ又はそれより多い親水性官能基を含む少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分から枝分かれポリマー生成物の付加重合の間に形成され、この場合エチレン性不飽和マクロマー成分は約40,000より大きくない重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を持つ。多分散度(M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>)は約5より大きくない。本発明は特に、感受性でありそしてさらに少なくとも1つの光活性又は熱活性成分を含むような分散体に関する。

ポリマー生成物の分散体又は溶液は原料を添加するか又は添加しないで工業、化粧品及び自動車をも目的とするコーティングをつくるために使用することができる。それらは特に自動車及びトラック部品の表面摩擦抵抗性仕上げ塗りの塗装、プラスチック自動車部品のコーティング及び原料分散剤として有用である。この分散体又は溶液はマニキュア液又は他のそのような化粧品用コーティング又は材料としても有用である。

分散体又は溶液から有機液体を除いた残留物は水の精製及び電解槽において使用する半透膜として、自動車構造部品及び建築物パネル用表面摩擦抵抗性耐性フィルムとして、離型フィルムとして、接着性フィルム例えば多層印刷回路の製造用として、フォトレジストとして、ソルダーマスクとして、そして航空機及び自動車製造における種々のプラスチック材料の曲面パネルの製作用として有用なフィルムをつくるために使用することができる。枝分かれポリマー生成物は又種々の有用な形状に押出し成形又は成形することもでき、エラストマーとして使用することができ、ガasket、ホース、ベルト及びブッシングの製造にそして接着剤として使用することができる。

すぐれた靱性-柔軟性バランス及び耐溶剤性を枝分かれポリマー生成物に、1つ又はそれより多いポリマー成分をエポキシ、イソシアネート及びアミノプラスト樹脂のような架橋剤で架橋することにより組み込むことができる。

#### 感受性組成物

枝分かれポリマー生成物は特に少なくとも1つの光活性又は熱活性成分を含む感受性組成物、そして特に感光性組成物例えばフォトレジスト、ソルダーマスクなどに有用であり、本発明を例証するためこれらをさらに説明する。「感光性」と同義語である「光活性」は化学的に露光するとその化学的又は物理的性質が変化するか、又

は変化を起こさせ、例えば変化により直接例えば画像が形成されるか、又は前駆体例えば潜像が形成され、これがさらに処理されて望まれる変化を生じる物質を指すものである。「熱活性」はその温度を上げた場合、又は物質を添加するか除去した場合、その化学的又は物理的性質が変化するか又変化を起こさせる物質を指す。そのような光活性又は熱活性成分の例は環化し、二量体化し、重合し、架橋し、遊離基を生じ、化学線に露光するか又は加熱した場合イオン種を生じるか又は解離する物質である。光活性又は感光性成分は光開始剤、光増感剤又はその組合わせ；光可溶化剤；光脱増感剤；光阻害剤；光粘着付与剤；光脱粘着付与剤；又は光阻壊性；フォトクロミック；光還元性；光酸化性；光付着性；光剥離性；光磁性；光脱磁性；光導電性又は光絶縁性の成分を含み；又は化学線露光により屈折率が変化するか、又は変化を起こさせる物質である。本発明の感受性組成物はその中で成分(b)を成分(a)に結合する物質；又はその中で成分(b)が

(i) 重合性モノマー、及び

(ii) 化学線により活性化することができる開始系からなる物質を含む。

成分分けポリマー生成物は感光性系そして特に J. Kosar, 「感光性系—非ハロゲン化銀写真処理法の化学と応用」(John Wiley & Sons, Inc., 1965)、そしてより最近の J. Sturge, V. Valworth and A. Shepp

集、「画像形成の方法及び材料—Neblette版、第8版」(Van Nostrand Reinhold, 1989)に記述されたような光画像形成系の成分として有用である。このような系においては、化学線は光活性成分を含む材料に衝突してその材料に物理的又は化学的变化を引き起こす。有用な画像又は処理して有用な画像にすることができる潜像はこのようにしてつくられる。画像形成に有用な代表的な化学線は近紫外から可視スペクトル領域にわたる光であり、そしてある場合には赤外線、紫外線、X線及び電子ビームも含むことがある。

ポリマー生成物はそれ自身光活性である得るが、一般には感光性組成物はポリマー生成物の外に1つ又はそれより多い光活性成分を含む。化学線に露光すると、光活性成分は作用してレオロジー状態、溶解性、表面特性、屈折率、色、電磁特性又は上のNebletteの出版物に記述されているような感光性組成物の他の物理的又は化学的性質が変化する。

典型的には本発明の感光性組成物は支持されたフィルム又は層の形で使用されるが、不支持固体物品をつくることもできる。感光性組成物を適当な基板に適用して連続フィルム又は層をその上につくり、これを化学線に露光形成露光して直接像又は潜像を形成させる。もしくは、この層を化学線に均一に露光して層を硬化又は固化(cure or harden)させ、この時感光性組成物を連続又はパターン化した層例えば保護塗料、ペイント又は

はインキの形のいずれかで塗布することができる。慣用的な化学線源のいずれも使用することができ、アーク灯、放電灯及び白熱灯並びにレーザー、X線及び電子ビーム装置を含む。この層は純粋な無溶剤の感光性液体として又は溶液として塗布しそして乾燥して固体層にすることができ、その中で任意の慣用的なコーティング又は印刷方法を使用することができる。もしくは、この層又はフィルムを、支持された固体感光層を基板に積層し、次いで場合により支持体を除くことにより適用することができる。

化学線に露光後追加の処理段階を必要としない適用は画像が直接形成されるそれ、例えば屈折率が化学線露光により変化するHaugh, 米国特許3,658,526に開示された感光性ポリマーホログラム、Gervay and Walker, 米国特許3,718,473に開示の浸透レジスト、Cescon and Dessauer, 米国特許3,445,234に開示の色彩形成系又は他のフォトクロミック系を含む。光酸化性又は光還元性薬剤に基づく色彩形成系はMacLachlan, 米国特許3,390,996に開示されている。装飾又は保護コーティングを塗布しそして光硬化させるか又はパターン化した層を塗布しそして光硬化させるような適用、例えばLipson et al., 米国特許4,003,877に開示のフォトレジストスクリーン印刷用インキも含まれる。

潜像を形成させる場合、潜像を含む層の露光又は未露光部分を、次に露光又は未露光部分を除き、材料を露光

又は未露光部分の上又は中に付着させるか又はさらに層を処理して画像形成層を現像することにより変性する。溶剤又は水性アルカリ現像液により層の露光又は未露光部分を除いてディープレリーフ画像又は薄いステンシル画像を形成させることができ、又はそれらを基板に密着した残りの未露光又は露光部分からはがし取ることができる。レリーフの側面が先細になりそして基板に伸びないディープレリーフ画像は典型的には凸版印刷又はフレキシ印刷用印刷版として使用され、例えばPlambeck, 米国特許2,760,863及びBreenen and Chen, 米国特許4,323,637に開示されている。これとは対照的に、ステンシル画像は基板に垂直に落ちる側面を持つ薄いレリーフであり、それにより残りの被覆されない基板表面部分を形成する。ステンシル画像は多くの用途を持ち、例えばCeleste, 米国特許3,469,982に開示されたレジストとして、Alles, 米国特許3,458,311に開示のリソグラフ印刷版として、Bratt and Cohen, 米国特許4,229,517に開示の感光性ポリマーリソフィルムとして、Colgrove, 米国特許3,353,955に開示の剥離型製版用フィルムとして、又はCohen and Fan, 米国特許4,247,619に開示の剥離型加工システムである。ステンシル画像を形成させ、これをレジストとして使用する場合、未保護基板部分を形成させ、これをさらに未保護表面部分をエッチングするか又はその上に材料を付着させて変性することができる。潜像を含む層の露光及び未露光部分は材料をその上に付

着させることにより変性することができ、例えば粉状材料を未露光部分に付着させる例えはChu and Cohen, 米国特許3,649,268の加工法における光脱粘着付与法、又は粉状材料を層の露光部分に付着させる例えはChu et al., 米国特許4,243,741及びGross, 米国特許4,604,340の加工法における光粘着付与又は光付着法による。Riesenfeld et al., 米国特許4,732,831に開示された光導電又は光絶縁法においては液体トナーが静電系において潜像を現像するために使用される。Corondy, 米国特許4,105,572, Nacci, 米国特許4,292,120及びNacci et al., 米国特許4,338,391及び4,359,516に開示されたように染料を顔料にそしてレジストを回路版に適用するために光過敏性及び光脱離性系が使用される。潜像を含む感光性組成物は試薬で処理することにより又はさらに化学線又は熱で処理することによっても画像に現像することができる。通常のハロゲン化銀又はジアゾ型系は露光により潜像を形成し、これは現像試薬で処理すると可視画像に現像される。いくつかのハロゲン化銀直接記録系(direct writing systems)においては、可視画像への現像は化学線の均質な露光により実現される。いくつかの反転画像形成法においては、現像前又はその間に潜像の形成を完了する処理段階が使用される。そのような系は感光性ポリマー系、例えはPazos, 米国特許4,198,242又はDueher et al., 米国特許4,477,556に開示されたそれを含み、これは光阻剤を含み、画像形成

露光は層の露光部分に阻剤を生じ、そしてその後の化学線への均一な露光、又はある場合均一な加熱により光生成した阻剤のない残りの部分に潜像が生じる。そのような反転系は脱感光性系、例えはRoos, 米国特許3,778,270に開示されたそれも含み、そこでは露光部分において、像又は潜像形成に必要な成分は分解されるか又は不活性形態に脱感受性化され、そして未露光部分における成分がその後の試薬による処理により像又は潜像に現像される。

そのような感光性系の例は上記のNebletteの出版物の226-262ページの第7章、A. B. Cohen and P. Walker, 「ポリマー画像形成」に記述されているそれであり、そこでは光架橋、光二量体化、光酸化、光可溶化、並びにイオン及び遊離基重合、並びに静電感光性ポリマー画像形成及び固体画像形成が論じられている。263-278ページ、第8章、R. Dessauer and C. E. Looney, 「低増幅画像形成系」において論じられている画像形成系は色形成遊離基、ジアゾ、及び小嚢系(vesicular systems)、フォトクロミズム、光粘着化及び光脱粘着化並びに熱及び光熱系を含む。

#### 感光性組成物

枝分かれポリマー生成物はモノマー物質及び光開始剤系を含む光重合性組成物に特に有用である。そのような系においては、枝分かれポリマー生成物は露光及び未露光重合性組成物に対して置まれる物理的及び化学的特性を付与する分散性ポリマーバインダー成分として機能する。化学線に露光すると、光開始剤系はモノマー物質の連鎖成長重合を連鎖機構又は遊離基付加重合のいずれかにより起こす。すべての光重合機構が考えられるが、本発明の組成物と方法は1つ又はそれより多い末端エチレン性不飽和基を持つモノマーの遊離基開始付加重合との関連において記述する。この関連において、光開始剤系は化学線に露光した場合モノマーの重合を開始するために必要な遊離ラジカル源として作用する。この系の光開始剤は光増感剤により活性化されることができ、これは開始剤自身の吸収スペクトルの外側にあり得る化学線を吸収してより実質的な輻射線スペクトル領域例えは近紫外、可視光及び近赤外部のそれにおける付加重合を増感する。狭い意味においては、用語の本発明の組成物の光活性成分は化学線を吸収する物質、例えは光開始剤又は光増感剤を指すが、より広い意味においては用語光活性成分に必要な必須物質、すなわち光開始剤及びモノマーのいずれか又はすべてを指す。

光重合性組成物は枝分かれポリマー生成物、化学線により活性化される開始剤系、及び少なくとも1つの通常

の気圧で100℃より高い沸点を持つ非ガスエチレン性不飽和化合物を含み、そして光開始付加重合により高分子ポリマーを形成することができる。好ましい光重合性組成物は単官能又は多官能のアクリレート又はメタクリレートを含み、そして特に好ましいのは2つ、3つ又はそれより多いアクリレート又はメタクリレート基を含み、光重合過程の間に同時に架橋も可能な組成物である。

#### 付加重合性モノマー

単一モノマー又は他のそれと組み合わせる使用することができる通常のモノマーは1-ブチルアクリレート、1,5-ペンタンジオールジアクリレート、N,N-ジエチルアミノエチルアクリレート、エチレングリコールジアクリレート、1,4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、1,3-プロパンジオールジアクリレート、デカメチレングリコールジアクリレート、デカメチレングリコールジメタクリレート、1,4-シクロヘキサジオールジアクリレート、2,2-ジメチロールプロパンジアクリレート、グリセロールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、グリセロールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート及びトリメタクリレート及び米国特許3,380,831に開示された同様の化合物、2,2-ジ(p-ヒドロキシフ

エニル) - プロパンジアクリレート、ペンタエリトリールテトラアクリレート、2,2-ジ-(p-ヒドロキシフェニル) - プロパンジメタクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、ポリオキシエチル-2,2-ジ-(p-ヒドロキシフェニル) - プロパンジメタクリレート、ビスフェノール-Aのジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、ビスフェノール-Aのジ-(2-メタクリルオキシエチル) エーテル、ビスフェノール-Aのジ-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、ビスフェノール-Aのジ-(2-アクリルオキシエチル) エーテル、テトラクロロ-ビスフェノール-Aのジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、テトラクロロ-ビスフェノール-Aのジ-(2-メタクリルオキシエチル) エーテル、テトラプロモ-ビスフェノール-Aのジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、テトラプロモ-ビスフェノール-Aのジ-(2-メタクリルオキシエチル) エーテル、1,4-ブタンジオールの(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、ジフェノール酸のジ-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、トリエチレングリコールジメタクリレート、ポリオキシプロピルオントリメチロールプロパントリアクリレート(462)、エチレングリコールジメタクリレート、ブチレングリコールジメタクリレート、1,3-プロパンジオ-

ルジメタクリレート、1,2,4-ブクントリオールトリメタクリレート、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオールジメタクリレート、ペンタエリトリールトリメタクリレート、1-フェニルエチレン-1,2-ジメタクリレート、ペンタエリトリールテトラメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、1,5-ペンタンジオールジメタクリレート、ジアリルフマレート、スチレン、1,4-ベンゼンジオールジメタクリレート、1,4-ジイソプロベニルベンゼン、及び1,3,5-トリイソプロベニルベンゼンを含む。

モノマーの種類は2~15の炭素のアルキレングリコール又は1~10のエーテル結合のポリアルキレンエーテルグリコールからつくられるアルキレン又はポリアルキレングリコールジアクリレートであり、そして米国特許2,927,022に開示されているそれであり、これらは特に末端結合として存在する場合多数の付加重合性エチレン結合を持つ。少なくとも1つそして好ましくは大部分のそのような結合が炭素及びヘテロ原子例えば窒素、酸素及び硫黄に二重結合する炭素を含む二重結合炭素と共役しているそれが好ましい。エチレン性不飽和基特にビニリデン基がエステル又はアミド構造と共役している物質も好ましい。

モノマーの特に好ましい種類は1-ブチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、ヒドロキシC1-C10-アルキルアクリレート、ブタンジオールジアクリレ-

ト、ヘキサメチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリプロピレングリコールジアクリレート、ペンタエリトリールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ポリオキシエチル化トリメチロールプロパントリアクリレート、ビスフェノール-Aのジ-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、テトラプロモ-ビスフェノール-Aのジ-(3-アクリルオキシ-2-ヒドロキシプロピル) エーテル、又はそれらのメタクリレートアナログである。

#### 光開始剤系

光開始剤系は化学線で活性化すると直接遊離基を与える1つ又はそれより多い化合物を持つ。この系は化学線により活性化され、遊離基を与える化合物を生じる増感剤を含むこともできる。有用な光開始剤系は典型的にはスペクトル反応を近紫外、可視光、及び近赤外領域に広げる増感剤を含む。

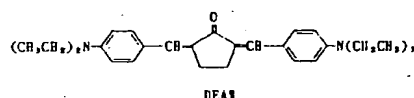
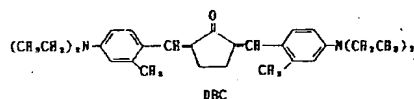
ローズベンガル/2-ジブチルアミノエタノールのようなレドックス系を含む多数の遊離基発生化合物を都合よく選ぶことができる。光還元性染料及び還元剤例えば米国特許2,850,445; 2,875,047; 3,097,096; 3,074,974; 3,097,097; 3,145,104; 及び3,579,339に開示されたそれ、並びに米国特許3,427,161; 3,479,185; 3,549,367; 4,311,783; 4,622,286; 及び3,784,557に記載されたフェナジン、オキサジン及びキノン化合物の炭

料; ケトン、キノン; 水素ドナーを持つ2,4,5-トリフェニルイミダゾールダイマー、及びそれらの混合物を開始剤として使用することができる。他の開始剤は米国特許4,772,541に開示された染料-ホウ酸錯体; 及び米国特許4,772,534及び4,774,163に開示されたトリクロロメチルトリアジンである。染料増感光重合に関する有用な議論は、B. Volman, G. S. Hammond, and K. Gollnick 編集, Adv. in Photochemistry, Vol. 13 (Wiley-Interscience, New York, 1986)、427~487ページに記載されたD. F. Eaton, 「染料で増感される光重合」に見出される。同様に、米国特許4,341,860のシクロヘキサジエノン化合物は開始剤として有用である。

好ましい光開始剤はCDH-BABI、すなわち2-(o-クロロフェニル)-4,5-ビス(m-メトキシフェニル)-イミダゾールダイマー; o-CI-BABI、すなわち1,1'-ビイミダゾール、2,2'-ビス(o-クロロフェニル)-4,4',5,5'-テトラフェニル; 及びTCTH-BABI、すなわち1H-イミダゾール、2,5-ビス(o-クロロフェニル)-4-[3,4-ジメトキシフェニル]-、ダイマーを含む、それらの各々は通常水素ドナーと一緒に使用する。

光開始剤との併用に有用な増感剤はメチレンブルー及び米国特許3,554,753; 3,563,750; 3,562,751; 3,647,467; 3,652,275; 4,162,162; 4,268,667; 4,351,893; 4,454,218; 4,535,052; 及び4,565,769に開示されたそれを含む。好ましい増感剤の群はBauw el

al., 米国特許3,652,275に開示されたビス(p-ジアルキルアミノベンジリデン)ケトン、及びDueber, 米国特許4,162,162に開示されたアクリリデンアリールケトンを含む。好ましい増感剤はDRC、すなわちシクロペンタノン:2,5-ビス-[[4-(ジエチルアミノ)-2-メチルフェニル]-メチレン]:DEAV、すなわちシクロペンタノン:2,5-ビス-[[4-(ジエチルアミノ)-フェニル]メチレン]:ジメトキシJDI、すなわち18-インデン-1-オン:2,3-ジヒドロ-5,6-ジメトキシ-2-[(2,3,6,7-テトラヒドロ-18,5H-ベンゾ[i,j]-キノリジン-9-イル)メチレン]-;及びJAV、すなわちシクロペンタノン:2,5-ビス[(2,3,6,7-テトラヒドロ-18,5H-ベンゾ[i,j]-キノリジン-3-イル)メチレン]を含む、これらはそれぞれ次の構造を持つ。



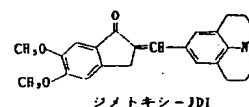
における使用に適する水素ドナー化合物は5-クロロ-2-メルカプトベンゾチアゾール:2-メルカプトベンゾチアゾール:18-1,2,4-トリアゾール-3-チオール:6-エトキシ-2-メルカプトベンゾチアゾール:4-メチル-4B-1,2,4-トリアゾール-3-チオール:1-ドデカンチオール:及びそれらの混合物である。特に好ましい光開始剤及び光増感剤の種類はベンゾフェノン、ミヒラズケトン、エチルミヒラズケトン、p-ジアルキルアミノベンズアルデヒド、p-ジアルキルアミノ安息香酸アルキルエステル、多核キノン、チオキサントン、ヘキサアリールビイミダゾール、シクロヘキサジエノン、ベンゾイン、ベンゾインジアルキルエーテル、又はそれらの組合わせであり、この場合アルキルは1~4つの炭素原子を含む。

#### 任意成分

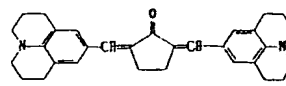
慣用的に感光性ポリマー組成物に添加する他の化合物を特定の使用のためフィルムの物理的性質を改良するために存在させることができる。そのような成分は他のポリマーバインダー、充填剤、熱安定剤、水素ドナー、熱硬化剤、蛍光増白剤、紫外線材料(ultraviolet radiation materials)、付着改良剤、コーティング助剤及び離型剤を含む。

#### 硬化剤

光重合性組成物を永久コーティング例えばソルダーマスクとして使用する場合、化学的又は熱により活性化



ジメトキシJDI



JAV

他の特に有用な増感剤はシクロペンタノン:2,5-ビス[2-(1,3-ジヒドロ-1,3,3-トリメチル-2H-インドール-2-イリデン)エチリデン]、CAS 27713-85-5;及びシクロペンタノン:2,5-ビス[2-(1-エチルナフト[1,2-d]チアゾール-2(1H)-イリデン)エチリデン]、CAS-27714-25-6である。

感光性ポリマー組成物において連鎖移動剤として作用する水素ドナー化合物は2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、4-メチル-4B-1,2,4-トリアゾール-3-チオールなど;並びに種々の種類の化合物、例えばMacLachlan, 米国特許3,390,996のコラム12、ライン18~58に開示された(a)エーテル、(b)エステル、(c)アルコール、(d)アリル又はベンジル水素を含む化合物、(e)アセタール、(f)アルデヒド、及び(g)アミドを含む。ベンズイミダゾール型開始剤及びN-ビニルカルバゾールの両方を含む系

させた硬化剤を高湿特性、耐薬品性又は最終用途製品に要求されるその他の機械的又は化学的性質を改良するために配合することができる。適当な硬化剤はCervay, 米国特許4,621,043及びGeissler et al., 米国特許4,438,189に開示されたそれ、例えばメラミン、ウレア、ベンゾグアナミンなどを含む。

適当な硬化剤化合物の例は有機カルボキサミドのN-メチロール化合物例えばN,N'-ジメチロールウレア、N,N'-ジメチロールオキサミド、N,N'-ジメチロールマロンアミド、N,N'-ジメチロールスクシンイミド、N,N'-ジメチロールセバクアミド、N,N',N''-トリメチロールシトラミド、1,3-ジメチロールイミダゾリジン-2-オン、1,3-ジメチロール-4,5-ジヒドロキシイミダジン-2-オン、1,3-ジメチロールベルヒドロピリミジン-2-オン、トリメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、1,3-ジメチロール-5-メチルベルヒドロ-1,3,5-トリアジン-2-オン、1,3-ジメチロール-5-アリルベルヒドロ-1,3,5-トリアジン-2-オン、1,3-ジメチロール-5-ブチルベルヒドロ-1,3,5-トリアジン-2-オン、1,2-ビス-(1,3-ジメチロールベルヒドロ-1,3,5-トリアジン-2-オン-5-イル)-エタン、テトラメチロールヒドラジンジカルボキサミド、N,N'-ジメチロールテレフタルアミド、N,N'-ジメチロールベンゼン-1,3-ジスルホンアミド及びテトラメチロール

グリコールウリル、及びフェノール、フェノール-エーテル及び芳香族炭化水素、のC-メチロール化合物2,4,6-トリメチロールフェノール、2,6-ジメチロール-4-メチロアニソール、2,6-ジメチロール-4-メチルフェノール、1,3-ジメチロール-4,6-ジイソプロピルベンゼン、2,2-ビス-(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチロールフェニル)プロパン、及び3,3'-ジメチロール-4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホンを含む。上述のメチロール化合物の代わりに、例えば相当するメチル、エチル又はブチルエーテル、又は酢酸もしくはプロピオン酸のエステルを使用することもできる。適当な例は4,4'-ビスメトキシメチルジフェニルエーテル、トリズ-メトキシメチル-ジフェニルエーテル、テトラキス-メトキシメチルヒドラジンジカルボキサミド、テトラキス-メトキシメチル-グリコールウリル、テトラキス-ヒドロキシエトキシメチルグリコールウリル、ビス-アセトキシメチルジフェニルエーテル、ヘキサメトキシメチル-メラミンを含む。この種類の好ましい架橋剤はヘキサメトキシメチルメラミンである。

2つ又はそれより多いエポキシ基を含む化合物例えば *Herwig et al.*, 米国特許4,485,166に開示されたビスエポキシドも架橋剤として有用である。適当なビスエポキシドは二価アルコール及びフェノール例えばビスフェノール-Aのビス-グリシジルエーテル、ビスフェノール-Aのポリエチレングリコール及びポリプロピレングリ

コールエーテルとのそれ、ブタン-1,4-ジオール、ヘキサ-1,6-ジオール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール又はポリテトラヒドロフランのそれを含む。三価アルコール例えばグリセロールのビス-グリシジルエーテル、又はハロゲン化ビスフェノール-A例えばテトラ-プロモビスフェノール-Aのそれも使用することができる。この種類の好ましい架橋剤は2,2-ビス-(4-グリシドキシ-フェニル)-プロパン、2,2-ビス-(4-エポキシエトキシ-フェニル)-プロパン、テトラ-クロロ-ビスフェノール-Aのビス-グリシジルエーテル、テトラ-プロモ-ビスフェノール-Aのビス-グリシジルエーテル、テトラ-クロロ-ビスフェノール-Aのビス-オキシラニルエーテル、及びテトラ-プロモ-ビスフェノール-Aのビス-オキシラニルエーテルである。

ブロックポリイソシアネートも架橋剤として有用である。ブロックポリイソシアネートを加熱すると封鎖基が分裂して遊離の反応性ポリイソシアネートを生じる。有用なポリイソシアネートはトルエンジイソシアネート；イソホロンジイソシアネート；1,4-ナフタレンジイソシアネート；1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート；テトラメチルキシレンジイソシアネート；ビス(4-イソシアナトシクロヘキシル)メタンなどを含む。有用な封鎖基はカプロラクタム；ジエチルマロネート；アルコール；フェノール；オキシム、例えばメチルエチル

ケトキシムなどから誘導される。

#### ポリマー改質剤

光硬化性組成物は密着、柔軟性、硬度、酸腐蝕性、水分感受性及びその加工の間又は最終使用に要求されるその他の機械的又は化学的性質を改質するため第二のポリマーバインダーを含ませることができる。本発明の枝分かれポリマー生成物と組み合わせ使用することができる適当なポリマーバインダーはポリアクリレート及びアルファ-アルキルポリアクリレートエステル、例えばポリメチルメタクリレート及びポリエチルメタクリレート；ポリビニルエステル、例えばポリビニルアセテート、ポリビニルアセテート/アクリレート、ポリビニルアセテート/メタクリレート及び加水分解されたポリビニルアセテート；エチレン/ビニルアセテートコポリマー；ポリスチレンポリマー及びコポリマー、例えば無水マレイン酸及びエステルとのそれ；ビニリデンクロリドコポリマー、例えばビニリデンクロリド/アクリロニトリル；ビニリデンクロリド/メタクリレート及びビニリデンクロリド/ビニルアセテートコポリマー；ポリビニルクロリド及びコポリマー、例えばポリ(ビニルクロリド/ビニルアセテート)；ポリビニルピロリドン及びコポリマー、例えばポリ(ビニルピロリドン/ビニルアセテート)飽和及び不飽和ポリウレタン；合成ゴム、例えばブタジエン/アクリロニトリル、アクリロニトリル/ブタジエン/スチレン、メタクリレート/アクリロニトリル

ル/ブタジエン/スチレンコポリマー、2-クロロブタジエン-1,3ポリマー、塩素化ゴム、及びスチレン/ブタジエン/スチレン、スチレン/イソブレン/スチレンブロックコポリマー；約4,000~1,000,000の平均分子量を持つポリグリコールの高分子ポリエチレンオキシド；エポキシド、コポリエステル、例えば式 $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$ （式中nは2~10の整数である）のポリメチレングリコール、及び(1)ヘキサヒドロテレフタル酸、セバチン酸及びテレフタル酸、(2)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバチン酸、(3)テレフタル酸及びセバチン酸、(4)テレフタル酸及びイソフタル酸、及び(5)前記グリコール及び(1)テレフタル酸、イソフタル酸及びセバチン酸並びに(2)テレフタル酸、イソフタル酸、セバチン酸及びアジピン酸からつくられるコポリエステル混合物の反応生成物からつくられるそれ；ナイロン又はポリアミド、例えばN-メトキシメチルポリヘキサメチレンアジバミド；セルロースエステル、例えばセルロースアセテート、セルロースアセテートスクシネート及びセルロースアセテートブチレート；セルロースエーテル、例えばメチルセルロース、エチルセルロース及びベンジルセルロース；ポリカーボネート；ポリビニルアセタール、例えばポリビニルブチラール、ポリビニルホルマール；ポリホルムアルデヒドを含む。

感光性組成物の水性現象が望ましい場合、枝分かれポリマー生成物及び/又はバインダーは組成物を水性現象

液中で処理可能にするために十分な酸性基又はその他の基を含んでいなければならない。有用な水性処理可能なバインダーは米国特許3,458,311及び米国特許4,273,857に開示されたそれを含む。有用な両性ポリマーはN-アルキルアクリルアミド又はメタクリルアミド、酸性環形成モノマー及びアルキル又はヒドロキシアルキルアクリレートから誘導される共重合体 (interpolymers)、例えば米国特許4,293,635に開示されたそれを含む。水性現象のためには照射時に露光されない感光層が少しづつ除かれるが、1重量%の炭酸ナトリウムを含む全水溶液のような液体による現象の間実質的に影響を受けない。

特に好ましいポリマーバインダー改質剤の種類はポリビニルピロリドンポリマー及びコポリマー及び両性ポリマー及びコポリマーである。

#### 可塑剤

光重合性組成物は密着、柔軟性、靱度、溶解性及びその加工の間又は最終使用に要求されるその他の機械的又は化学的性質を改質するため可塑剤を含ませることができる。

適当な可塑剤はトリエチレングリコール、トリエチレングリコールジアセテート、トリエチレングリコールジプロピオネート、トリエチレングリコールジカプリレート、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールビス(2-エチルヘキサノエート)、

モンモリロナイト；米国特許3,891,441に開示されたような5ミクロン〜50ミクロンの粒度を持つ微粉砕粉末例えば酸化ケイ素、酸化チタン、カーボンブラック、酸化亜鉛、及びその他の市販の原料；及び欧州特許出願87113013.4に開示されたようなバインダー添加透明無機粒子例えばケイ酸マグネシウム(タルク)、ケイ酸アルミニウム(クレイ)、炭酸カルシウム及びアルミナを含む。典型的にはこの充填剤は化学線に対して透明であり、両形成露光の間における悪い影響を排除する。光重合性組成物におけるその機能により、充填剤はコロイド状であるか又は直径が50ミクロン又はそれより大きい平均粒度を持つことができる。

#### 接合促進剤

光重合性組成物を金属表面上のコーティング例えばフォトレジストとして使用する場合、複素環式又はメルカプタン化合物を処理の間又は最終使用製品に要求されるコーティングの金属に対する接合を改良するため添加することができる。適当な接合促進剤は複素環式化合物例えばHurley et al., 米国特許3,622,334, Jones, 米国特許3,645,772, 及びFeed, 米国特許4,710,262に開示されたそれを含む。有用な接合促進剤の例はベンゾトリアゾール、5-クロロ-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-ベンゾトリアゾール、1-カルボキシ-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシ-ベンゾトリアゾール、1,2-ナフトトリアゾール、ベンズイミダゾール、メルカプト

テトラエチレングリコールジヘプタノエート、ポリ(エチレングリコール)、ポリ(エチレングリコール)メチルエーテル、イソプロピルナフタレン、ジイソプロピルナフタレン、ポリ(プロピレングリコール)、グリセリルトリブチレート、ジエチルアジベート、ジエチルセバケート、ジブチルスベレート、ジオクチルフタレート、トリクレシルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリス(2-エチルヘキシル)ホスフェート、Brij® 30  $[C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_8O]$ 、及びBrij® 35  $[C_{12}H_{25}(OC_2H_4)_9O]$ を含む。

#### 充填剤

光重合性組成物はその加工の間又は最終使用に要求される機械的又は化学的性質を改質するため粒状物例えば有機又は無機充填剤を含ませることができる。適当な充填剤は米国特許2,760,863に開示されたような本質的に透明な有機又は無機強化剤、例えば強有機性シリカペントナイト、シリカ、及び0.4ミルより小さい粒度を持つ粉末ガラス；米国特許3,525,615に開示されたような無機チキソトロップ材料例えばベーマイトアルミナ、高度にチキソトロップのシリケートオキシド例えばペントナイト及び99.5%のシリカと0.5%の重合金属酸化物とを含む微粉砕したチキソトロップゲルのクレイ混合物；米国特許3,754,920に開示されたような微結晶増粘剤例えば微結晶セルロース及び微結晶シリカ、クレイ、アルミナ、ペントナイト、カロナイト、アタプルタイト、及び

ベンズイミダゾール、5-ニトロ-2-メルカプトベンズイミダゾール、5-アミノ-2-メルカプトベンズイミダゾール、2-アミノ-ベンズイミダゾール、5-メチル-ベンズイミダゾール、4,5-ジフェニル-ベンズイミダゾール、2-グアニノ-ベンズイミダゾール、ベンゾチアゾール、2-アミノ-6-メチル-ベンゾチアゾール、2-メルカプトベンゾチアゾール、2-メチル-ベンゾチアゾール、ベンゾオキサゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、2-メルカプトチアゾリン、ベンゾトリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、1B-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、5-アミノ-1,3,4-チオジアゾール-2-チオール、4-メルカプト-1B-ピラゾロ(3,4-d)ピリミジン、4-ヒドロキシ-ピラゾロ(3,4-d)ピリミジン、5-アミノ-テトラゾール-水合物、トルドリアゾール、1-フェニル-3-メルカプトテトラゾール、2-アミノ-チアゾール、及びチオベンズアニリドを含む。フォトレジスト及びソルダーマスクにおける使用に好ましい接合促進剤はベンゾトリアゾール、5-クロロ-ベンゾトリアゾール、1-クロロ-ベンゾトリアゾール、1-カルボキシ-ベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシ-ベンゾトリアゾール、2-メルカプトベンゾオキサゾール、1B-1,2,4-トリアゾール-3-チオール、5-アミノ-1,3,4-チオジアゾール-2-チオール、及びメルカプトベンズイミダゾールを含む。



## その他の成分

光重合性組成物はその他の成分例えば熱重合阻害剤、染料及び顔料、蛍光増白剤などを色を安定させるか又はその他の点で組成物を向上させるために含ませることができる。

光重合性組成物に使用することができる熱重合阻害剤はp-メトキシフェノール、ヒドロキノン、及びアルキル及びアリール置換ヒドロキノン及びキノン、tert-ブチルカテコール、ピロガロール、銅レジネート、ナフチルアミン、ペクターナフトール、塩化第一銅、2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、フェノチアジン、ピリジン、ニトロベンゼン及びジニトロベンゼン、p-トルキノール及びクローニルである。米国特許4,168,982に開示されたニトロソ組成物も熱重合阻害剤として有用である。

種々の染料及び顔料をレジスト画像の可視性を増すために添加することができる。しかしながら使用する着色剤はいずれも使用する化学線に対して透明でなければならない。

有用な蛍光増白剤はBeld. 米国特許3,854,950に開示されたそれを含む。好ましい蛍光増白剤は7-(4'-クロロ-6'-ジエチルアミノ-1',3',5'-トリアジン-4'-イル)アミノ-3-フェニルマリンである。本発明に有用な紫外線吸収材料も同じくBeld. 米国特許3,854,950に開示されている。

光部分を典型的には現像液を用いて完全に取り除くが、この現像液は露光部分の一体性又は密着性に悪い影響を与えることなく、未露光部分を選択的に溶解し、はがし取り、又は別な方法で分散させる。現像過程で被覆を除いた基板の表面部分は次にエッチングするか又はそれから材料を取り除くか又はそれに材料を付着させて硬化する。

印刷回路板をつくる一次画像形成の場合、被覆を除いた銅表面部分をエッチングするか又は除去して印刷回路を直接つくるか、又はエッチング剤に抵抗性の追加の銅又は他の金属、例えば金、スズ/鉛などをその上にメッキすることができる。第一の場合、硬化した露光レジストを通常ははぎ取り法により残りの銅表面から除去して直接回路板をつくる。第二の場合、硬化したレジストを最初にメッキしていない銅表面からはがし取り、次いで表面をエッチングするか又は基板から除去してメッキした印刷回路板をつくる。

永久レジスト又はソルダーマスクを印刷回路板の上につくる場合、現像したソルダーマスクレジスト画像を最初に、高められた温度でベーキングするか、化学線による追加の均一な露光をするか、又はそれらの組合せによりさらに硬化又は固化させてパッド又はスルーホール部分を除いてすべての部分をおおう硬化したソルダーマスク層を持つ回路板をつくる。次に電気部品をスルーホールに挿入し、そしてそのままはんだ付けしてパッケージ

## フォトリソストへの適用

本発明の光重合性組成物は印刷回路板をつくるためのフォトリソストとして特に有用である。一般に印刷回路をつくるためのレジストの使用は1978年McGraw-Hill, Inc.から出版されたC. P. Coombs, Jr.編集、「印刷回路ハンドブック」、第2版に記述されており、これはスクリーン印刷したレジスト及びフォトリソストの両方を含む。フォト回路(photoconductor)製造のために慣用的なフォトリソストの使用は1975年にMcGraw-Hill, Inc.から出版されたJ. S. DeForest著、「フォトリソスト—材料と方法」に記述されており、これはネガ型光重合性及び光架橋性又は二量体化可能な系、並びにポジ型光可溶化可能な系を含む。フォトリソストは一次画像形成プロセスにおける印刷回路をつくるための仮コーティングに、又は二次画像形成プロセスにおいてその後の加工の間又は使用の間環境の影響から回路を保護するための永久コーティング例えばソルダーマスクをつくるために使用することができる。永久コーティングは多層印刷回路の製造における中間絶縁層としても使用することができる。

実際には、典型的には2.5~125マイクロメートルの厚さの光重合性層を、一次画像形成のため通常は銅クラッドガラス繊維エポキシ板である印刷回路基板に、又は二次画像形成のため板上の印刷回路レリーフパターンに適用する。次いで適用した光重合性層を化学線に露光形成露光して露光部分を硬化又は不溶化させる。次いで未露

光部分を典型的には現像液を用いて完全に取り除くが、この現像液は露光部分の一体性又は密着性に悪い影響を与えることなく、未露光部分を選択的に溶解し、はがし取り、又は別な方法で分散させる。現像過程で被覆を除いた基板の表面部分は次にエッチングするか又はそれから材料を取り除くか又はそれに材料を付着させて硬化する。

本発明の特に好ましい具体化は

(1) 回路パターンを持つ基板表面に光重合性組成物を適用してその上に光重合性層を形成させ、

(2) 化学線に露光形成露光して露光及び未露光部分を形成させ、

(3) 露光した未露光部分を除去して露光部分にステンシルソルダーマスク画像及び残りの回路パターンの未露光部分を形成させる

段階からなるその表面上に浮き出した導電性回路パターンを持つ印刷回路基板にソルダーマスクを形成させる方法であり、この光重合性組成物は

(A) 線状ポリマー主鎖セグメントに沿って化学的に結合した1つ又はそれより多い枝ポリマーセグメントからなる親水性基を含む枝分かれポリマー生成物(その中で枝ポリマー生成物は少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分及び少なくとも1つのエチレン性不飽和モノマーの付加重合の間に形成され、その中で(a)エチレン性不飽和マクロマー成分は40,000より大きくない重量平均分子量(M<sub>w</sub>)を持ち、(b)線状ポリマー主

鎖セグメントは約10,000~約500,000の重量平均分子量 ( $M_w$ ) を持ち、(c) 線状ポリマー主鎖セグメントの枝ポリマーセグメント (1つ又は複数) に対する重量比は約200/1から約1/4までの範囲内であり、そして(d) 枝ポリマーセグメント (1つ又は複数) は約35%~100%の親水性基を含む) ; 及び

(B) 少なくとも1つの末端、エチレン性不飽和基を含む追加の重合性モノマー ; 及び

(C) 化学線により活性化される開始系からなる。

この方法の特別な具体化においては、(A) は線状ポリマー主鎖セグメントに於て化学的に結合した多数の枝ポリマーセグメントからなる枝分かれポリマー生成物であり、その中で枝ポリマーセグメントは1つ又はそれより多い親水性官能基を含む少なくとも1つのエチレン性不飽和マクロマー成分から枝分かれポリマー生成物の付加重合の間に形成され、その中でエチレン性不飽和マクロマー成分は30,000より大きくない数平均分子量 ( $M_n$ )、及び約5より大きくない多分散度 ( $M_w/M_n$ ) を持つ。

光重合性組成物は典型的には熱活性化させた架橋成分を含み、そして段階(c)の後にレジスト部分は通常は加熱により、化学線への均一な露光により、化学試薬を用いる処理により又はそれらの組合せにより硬化させる。

永久コーティング組成物における使用に特に好ましいのは枝分かれポリマー生成物であり、この枝分かれポリ

マー生成物はBA/S/BEBA/マクロマーのコポリマー (この場合マクロマーはBBA/MBA/BEBA/BAAコポリマー、BBA/BEBA/BAAコポリマー又はBBA/BAAコポリマーであり、各々は単一の末端エチレン基を持つ) からなり、枝分かれポリマー生成物におけるそれぞれのモノマー重量比は約48/15/15/22であり、マクロマーにおけるそれぞれの比率は約43/2/30/25、45/30/25又は75/25である。示した枝分かれポリマー生成物においてBAはブチルアクリレート ; BBAはブチルメタクリレート ; BEBAは2-ヒドロキシエチルメタクリレート ; BAAはメタクリル酸 ; MBAはメチルメタクリレート ; 及びSはスチレンである。

#### レジストの適用

光重合性レジストは印刷回路基板に液体として、予備成形したドライフィルムとして、又は液体及びドライフィルムの組合せとして適用することができる。

#### コーティング液

光重合性レジストは慣用的なコーティング法のいずれを用いても液体として印刷回路基板上にコートすることができる。この液体はレジストの溶液であり、この場合溶剤をコーティングの後除去して乾燥した固体レジスト層をつくるか、又は液体が純粋な無溶剤レジストであって、これをコーティングの後直接画像形成させるか又は化学線に露光して硬化したレジスト層をつくることができる。液体は上記Coombs、上記DeForest, Lipson et

al., 米国特許4,064,287、又はOddi et al., 米国特許4,376,815に開示されたようにローラー塗り、スピンコーティング、スクリーン塗り又はスクリーン印刷することができる。この液体を通常溶液として Losert et al., 米国特許4,230,793に開示されたように流し塗りすることもできる。Beiert, 米国特許4,548,884、Hauser, 米国特許 4,528,261、又はSullivan, 米国特許4,424,089及び4,591,265に開示されたような方法を用いて純粋な液体をコートしそして画像形成させることができる。

#### ドライフィルム積層

Celeste, 米国特許3,469,982に記述の積層法を使用し、予備成形したドライフィルムの光重合性レジスト層を典型的には通常多層板、トランスファー用レジスト要素から適用する。多層板レジスト要素は順に、化学線透過性仮支持フィルム、例えばポリエチレンテレフタレート製の薄い光重合性レジスト層、及び場合により貯蔵の間レジスト要素を保護するための除去可能な被覆シートからなる。上記Celesteに記述されているように、被覆シートがある場合先ずこれを除去し、そして被覆を除去したフォトレジスト表面を銅クラッド印刷回路基板に熱及び/又は圧力を使用して、例えば慣用的な熱ロール貼合せ機を用いて積層する。フォトレジスト層が膜素のような周囲要素に対して感受性でない場合、積層は通常仮支持フィルムを通して化学線に画像形成露光させるが、

解像度及び他のそのような性質を改良するため仮支持体を画像形成の前に除去することができる。場合により基板へのレジストの密着を、基板表面を液体で積層時又はその直前処理して改良することができる。典型的には、この液体は化学線に対して感受性でなく、そしてJones, 米国特許3,645,772に開示された接着促進剤の溶液、Fickes, 米国特許4,069,076に開示されたレジスト相用溶剤又は彫削剤、Cohen, 米国特許4,405,394及び欧州特許0041639、Pilette et al., 米国特許4,378,764、及びFeiner et al., 欧州特許0040842に開示された非溶剤、又はLau et al., 米国特許4,698,294に開示されたレジスト層の液体成分であることができる。この液体は場合により光感受性でもよく、例えばIsaacson, 米国特許3,629,036に開示されたフォトレジスト溶液、O'Neil et al., 欧州特許出願87113176.9に開示された感光性液、又はSullivan, 米国特許4,506,004に開示された純粋なフォトレジスト液である。

ドライフィルム例えばソルダーマスクを回路板のような低いレリーフを持つ基板に積層する場合、捕捉された空気、例えば回路ラインの周囲からのそれを除く処置を取らなければならない。捕捉された空気はFriel, 米国特許4,127,436の真空積層法により、Collier et al., 米国特許4,071,367の溝付きロール積層法 (grooved roll lamination process) により、又は上記Fickes、上記Lau等、上記O'Neil等、又は上記Sullivanの'004特許に

記述された液体処理剤を使用することにより除去される。

#### 実施例 1

その後の枝分かれポリマー生成物形成に使用するマクロマー溶液(1)は次の手順を用いてつくる。

清浄な反応容器に次の化合物を添加した。

	量
メタクリル酸(MAA)	3.31
ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)	7.93
ブチルメタクリレート(BMA)	11.89
メチルエチルケトン	15.50

得られる溶液を還流温度に加熱し、そして攪拌しながらそれに保った。次にあらかじめ窒素の下で15分間混合した次の溶液を速やかに添加した。

	量
メチルエチルケトン	1.56
ビス(ジフルオロボリル)ジフェニル グロキシマトコバルトII水和物(SCT)	0.004
Vazo®52 触媒	0.023
2,2'-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)	

次にあらかじめ窒素の下で15分間混合した次の溶液を同時に反応容器に添加した。

溶液(A)	量
メチルエチルケトン	8.79
SCT	0.007
Vazo®52	0.252

メチルエチルケトン 10.83

この反応物を還流温度に加熱し、そして攪拌しながらそれに保ち、同時に次の物質の溶液を5分間かけて添加した。

	量
メチルエチルケトン	2.18
Vazo®67 (2,2'-アゾビス(2-メチル ペンタンニトリル))	0.95

これを追加のメチルエチルケトン(1.03)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に120分間保った。

次いで次の溶液を反応物に添加した。

	量
メチルエチルケトン	1.31
Vazo®67	0.57

これを追加のメチルエチルケトン(0.33)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に120分間保った。

次に次の溶液を添加した。

	量
メチルエチルケトン	0.87
Vazo®67	0.22

これを追加のメチルエチルケトン(0.33)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に120分間保って枝分かれポリマー生成物(A)を得、この物は

BA/S/HEMA/マクロマー

#### 溶液(B)

	量
メタクリル酸(MAA)	7.68
ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)	5.29
ブチルメタクリレート(BMA)	7.93
メチルエチルケトン	0.55

溶液(A)を54.8%を90分間かけて添加し、そして残りの45.2%をさらに240分間かけて添加して供給した。溶液(B)を67%を120分間かけて添加し、そして残りの33%をさらに120分間かけて添加して供給した。

反応物を攪拌しながら還流温度に45分間保ち、次いで6.9部のメチルエチルケトンを添加した。次に反応物を還流温度にさらに30分間保ち、50℃に冷却しそして濾過してマクロマー溶液(1)が得られた。分子量を慣用的なゲル透過クロマトグラフィー(GPC)法を用いて測定した。重量平均分子量( $M_w$ )は4618、そして数平均分子量は2152であり、従って多分散度( $M_w/M_n$ )は2.15であった。

枝分かれポリマー生成物(A)を次の手順を用いてつくった。

反応容器に次の物質を添加した。

	量
マクロマー溶液(1)	16.00
ブチルアクリレート(BA)	20.94
スチレン(S)	6.54
ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)	6.54

48/15/15/22

であり、一方マクロマーは

BMA/HEMA/MAA

45/30/25

である。

簡単にするため、次にアームのない線状ポリマー(本発明のそれではない)をこの溶液中で以下に記述するように重合させた。

上の溶液に次の溶液を添加し、

	量
メタクリル酸	0.58
メチルメタクリレート	4.27
メチルエチルケトン	7.06

次いで次の物を含む溶液を添加した。

	量
メチルエチルケトン	0.34
Vazo®67	0.13

これを追加のメチルエチルケトン(0.24)でフラッシュした。再び反応物を攪拌しながら還流温度に120分間保ち、次いで次の溶液を添加した。

	量
メチルエチルケトン	0.145
Vazo®34	0.068

これを追加のメチルエチルケトン(0.04)でフラッシュした。次いで反応物を攪拌しながら還流温度に240分間

特表平6-506709 (19)

保ってポリマー生成物(B)を得、この物は

WVA/WAA

88/12

である。

この混合物を押出し脱模装置中で乾燥してベレットに成形し、24,658の重量平均分子量( $M_w$ )を持っていた。ガラス転移温度は示差走査熱法で測定して-11.1℃及び28.4℃であった。

実施例2

ドライフィルム、感光性ソルダーマスク要素を次のようにつくった。

ソルダーマスクの組成	量
ペンタエリトリートトリアクリレート	450.0
トリメチロールプロパントリアクリレート	450.0
メチルエチルケトンでブロックしたヘキサメチレンジイソシアネートのホモポリマー (75%固体)	817.8
ジエチルヒドロキシルアミン	1.5
ベンゾフェノン	120.0
ミヒラズケトン	3.0
3-メルカプト-1R-1,2,4-トリアゾール	6.0
グリーン着色剤 (Dagblo® 122-9655)	90.0
実施例1の枝分かれポリマー生成物(A)及びポリマー生成物(B)の混合物	1264.5
40%N-1-オクチルアクリルアミド、34%メチルメタクリレート、15%アクリル酸、6%ヒドロキシプロピルメタクリレート及び4%1-ブチルアミノエチルメタクリレートから形成させた両性コポリマー; 分子量約50,000	60.0
PVP K-90 (ポリビニルピロリドン)	180.0

在し、コーティングは浮き出しレリーフに直接隣接して約3.5ミル及び浮き出しレリーフの上で約0.2ミルの範囲にわたる。

パネルの端をトリムし、そして残りのモノマー液を水を噴霧して除去した。

パネルを露光後30分間保ち、次にDu PontのPC-130露光装置を用いて紫外線に300ミリジュール/cm<sup>2</sup>で露光した。露光後Mylar®ポリエチレンテレフタレートフィルムを除き、そして試料をADS処理装置中で1%炭酸ナトリウム溶液を用いて105°Fで現像した。現像時間は約180秒であった。現像後各板の各側面をArgus紫外線装置中で最初に2ジュール/cm<sup>2</sup>で露光し、次に板を冷却し、次に6ジュール/cm<sup>2</sup>で露光して硬化させた。次に板を150℃で1時間ベーキングした。得られるソルダーマスクは各々の印刷回路板に永久に密着していた。

この板はソルダーマスク特性をはんだ付け抵抗性、耐溶剤性、電気的性質、密着、耐熱衝撃性及び易剥性を含む代表的な方法で評価した場合ソルダーマスクとして成功した結果を示した。検査はインタコネクティング及びパッケージング電子回路協会 (Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits) が推奨するその刊行物IPC-SM-840に記載された標準規格方法に従った。

実施例3

その後の枝分かれポリマー生成物形成に使用するマク

組成物を80%塩化メチレン及び10%メタノールからなる5365重量部の溶剤中にコーティングのため溶解した。次いでこの溶液をMylar® 92D ポリエチレンテレフタレートフィルム (E. I. du Pont de Nemours and Company) にコートし、そして150°Fで風乾して厚さ2ミルの乾燥感光層をつくった。この層の上につや消しの1ミルのポリエチレンフィルムをそのなめらかな側を感光層に向けて積層し、ドライフィルム、感光ソルダーマスク要素が得られた。

12インチ×18インチの寸法の一組の印刷回路板パネルであって、直径17ミル〜35ミルの約1200の孔を持つ両パネル表面に約3.5ミルのレリーフ浮き出し高さを持つそれに、トリプロピレングリコールジアクリレート (25℃で14.5センチポアズの粘度を持つ) を湿潤州スポンジを用いてコートした。

このモノマー層層パネルを垂直位置に保ちながら2本のロールの間隙を水平方向に通過させ、同時に層層パネルの上に、そこから先ずポリエチレンフィルムを除去した後乾燥感光層を積層した。間隙圧を空気圧シリンダーで約35psiに調節しながら、ロールの速度を約140°Fにした。各ロールはVALU™ System積層に使用する型のそれであり、但し通常のゴムコーティングをおおうTeflon® ポリテトラフルオロエチレンスリーブを備えていた。

積層手順において、液体コーティングのモノマーはパネルの浮出レリーフから測定して約0.2ミルの厚さで存

ローマ溶液(2)を次の手順を用いてつくった。

清浄な反応容器に次の化合物を添加した。

段階1

	量
メタクリル酸 (MMA)	3.21
ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)	7.70
ブチルメタクリレート (BMA)	11.04
メチルメタクリレート (MMA)	0.51
アセトン	15.05

得られる溶液を還流温度に加熱し、そして攪拌しながらそれに保った。次にあらかじめ窒素の下で15分間混合した次の溶液を速やかに添加した。

段階II

	量
アセトン	3.04
ビス (ジフルオロポリル) ジフェニル	0.0008
グロキシマトコバルトII水和物 (SCT)	
Vazo®52 触媒	0.0084
2,2'-アゾビス (2,4-ジメチルペンタンニトリル)	

次にあらかじめ窒素の下で15分間混合した次の溶液を同時に添加した。

段階III

溶液 (A)	量
アセトン	8.53
SCT	0.0014
Vazo®52	0.0918

## 段階 IV

溶液 (B)	量
メタクリル酸 (MMA)	7.46
ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)	5.14
ブチルメタクリレート (BMA)	7.35
メチルメタクリレート (MMA)	0.34
アセトン	0.53

溶液 (A) を、54.8% を 90 分間かけて添加し、そして残りの 45.2% をさらに 240 分間かけて添加して供給した。溶液 (B) を、67% を 120 分間かけて添加し、そして残りの 33% をさらに 120 分間かけて添加して供給した。添加終了後溶液 (A) 及び (B) の容器をそれぞれ 0.35 及び 0.53 部のアセトンでフラッシュし、そして反応容器に添加した。反応物を攪拌しながら還流温度に 45 分間保ち、次いで 6.71 部のアセトンを添加した。次に反応物を還流温度にさらに 30 分間保ち、50℃ に冷却しそして通過してマクロマー溶液 (2) が得られた。分子量を慣用的なゲル透過クロマトグラフィー (GPC) 法を用いて測定した。重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 7562、そして数平均分子量は 4409 であり、従って多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 1.72 であった。マクロマー溶液 (2) 中のマクロマーの酸価の計算値は 162 であった。枝分かれポリマー生成物 (B) を次の手順を用いてつくった。

反応容器に次の物質を添加した。

次に次の溶液を反応物に添加した。

## 段階 VII

	量
アセトン	0.42
Vazo® 67 (2,2'-アゾビス (2-メチル ペンタンニトリル))	0.0102

これを追加のアセトン (0.4) でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に 180 分間保った。次いでこのポリマー溶液をアセトンで希釈し (11.79、段階 IX)、50℃ に冷却しそして通過して枝分かれポリマー生成物 (B) を得、この物は

BA/HEMA/MMA/S/MMA/マクロマー  
38.92/15.28/15.29/0.25/0.25/30

であり、一方マクロマーは

BMA/HEMA/MMA/MMA  
43/30/2/25

である。

枝分かれポリマー生成物 (B) の分子量をゲル透過クロマトグラフィー (GPC) 法を用いて測定した。重量平均分子量 ( $M_w$ ) は 140,386、そして数平均分子量 ( $M_n$ ) は 28,728 であり、従って多分散度 ( $M_w/M_n$ ) は 4.89 であった。枝分かれポリマー生成物 (B) の主鎖セグメントの枝ポリマーセグメントに対する重量比は 70/30 であった。枝分かれポリマー生成物 (B) の酸価の計算値は 49 であった。枝ポリマーセグメントは枝分かれポリマー生成物 (B) 中に存在する親水性基の 60.5 重量% を含む。

## 段階 V

	量
マクロマー溶液 (2)	22.34
ブチルアクリレート (BA)	15.94
ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)	6.26
メチルメタクリレート (MMA)	6.26
スチレン (S)	0.102
メタクリル酸 (MMA)	0.102
アセトン	1.81

この反応物を還流温度に加熱し、そして攪拌しながらそれに保ち、同時に次の物質の溶液を 5 分間かけて添加した。

## 段階 VI

	量
アセトン	1.05
Vazo® 52	0.1253

これを追加のアセトン (1.0) でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に 120 分間保った。

次いで次の溶液を反応物に添加した。

## 段階 VII

	量
アセトン	0.42
Vazo® 52	0.0205

これを追加のアセトン (0.4) でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に 120 分間保った。

## 実施例 4

ドライフィルム、感光性ソルダーマスキング要素を実施例 2 に記述されたように製造しそして加工した。但しソルダーマスキングの配合は下表のようにした。

## ソルダーマスキングの組成

	量
ペンタエリトリールトリアクリレート	6.768
トリメチロールプロパントリアクリレート	6.768
メチルエチルケトンでブロックしたヘキサメチレンジイソシアネートのホモポリマー (75% 固体)	4.500
ジエチルヒドロキシルアミン	18
ベンゾフェノン	1.260
エチルミヒラズケトン	108
3-メルカプト-1R-1.2.4-トリアゾール	72
着色剤 (Penncolor 965)	360
グリーン着色剤 (Dayglo 122-9655)	540
実施例 3 の枝分かれポリマー生成物 (B) (60% 固体)	23.836
実施例 3 の枝分かれポリマー生成物 (B) の溶液中に分散させた処理したタルク (Cyprubond®)	5.400
40% N-tert-ブチルアクリルアミド、34% メチルメタクリレート、16% アクリル酸、6% ヒドロキシプロピルメタクリレート及び 4% tert-ブチルアミノエチルメタクリレートから形成させた両性コポリマー：分子量約 50,000	990
PPP E-90 (ポリビニルピロリドン)	1.440

この組成物を 16.341 重量部の追加のアセトン及び 27.000 重量部のメタノールに溶解した。この溶液を実施例 2 に記述した方法と同様にしてコートしそして評価し

た。

この板はソルダーマスク特性をはんだ付け抵抗性、耐溶剤性、電気的性質、密着、耐熱衝撃性及び易燃性を含む代表的な方法で評価した場合ソルダーマスクとして成功した結果を示した。検査はインタコネクティング及びパッケージング電子回路協会が推奨するその刊行物IPC-SM-840に記載された標準規格方法に従った。

#### 実施例 5

その後の枝分かれポリマー生成物形成に使用するマクロマー溶液(3)及び(4)を実施例3の手順を用いてつくる。

清浄な反応容器に次の物質を添加した。

#### 段階 I

マクロマー	(3) 量	(4) 量
メタクリル酸 (MAA)	3.21	3.21
ヒドロキシエチルメタクリレート (HEMA)	7.69	7.69
ブチルメタクリレート (BMA)	11.02	11.02
メチルメタクリレート (MMA)	0.51	0.51
アセトン	15.03	—
メチルエチルケトン (MEK)	—	15.03

各々の得られる溶液を還流温度に加熱し、そして攪拌しながらそれに保った。次にあらかじめ窒素の下で15分間混合した次の溶液を速やかに添加した。

マクロマー(3)-溶液(A)を、67%を60分間かけて添加し、そして残りの33%をさらに120分間かけて添加して供給した。溶液(B)を、67%を60分間かけて添加し、そして残りの33%をさらに120分間かけて添加して供給した。

マクロマー(4)-溶液(A)を、54.8%を90分間かけて添加し、そして残りの45.2%をさらに240分間かけて添加して供給した。溶液(B)を、67%を120分間かけて添加し、そして残りの33%をさらに120分間かけて添加して供給した。

添加終了後溶液(A)及び(B)の容器をそれぞれ0.35及び0.53部の溶剤(マクロマー(3)についてはアセトン及びマクロマー(4)についてはMEK)でフラッシュし、そして反応容器に添加した。反応物を攪拌しながら還流温度に45分間保ち、次いで6.71部の溶剤を添加した。次に反応物を還流温度にさらに30分間保ち、50℃に冷却しそして濾過してマクロマー溶液(3)及び(4)が得られた。分子量を慣用的なゲル透過クロマトグラフィー(GPC)法を用いて測定した。

マクロマー(3)については数平均分子量( $M_n$ )は28,165、そして重平均分子量( $M_w$ )は8,415であり、従って多分散度( $M_w/M_n$ )は3.34であった。

マクロマー(4)については重平均分子量( $M_w$ )は4,570、そして数平均分子量( $M_n$ )は3,030であり、従って多分散度( $M_w/M_n$ )は1.51であった。

#### 段階 II

マクロマー	(3) 量	(4) 量
アセトン	3.03	—
MEK	—	2.96
SCT	0.0008	0.0034
Vazo®52 触媒	0.1105	0.0224

次にあらかじめ窒素の下で15分間混合した次の溶液を同時に添加した。

#### 段階 III

マクロマー	(3) 量	(4) 量
溶液(A)	—	—
アセトン	8.52	—
MEK	—	8.52
SCT	0.0014	0.0064
Vazo®52	0.0917	0.2445

#### 段階 IV

マクロマー	(3) 量	(4) 量
溶液(B)	—	—
メタクリル酸(MAA)	7.45	7.45
ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)	5.13	5.13
ブチルメタクリレート(BMA)	7.35	7.35
メチルメタクリレート(MMA)	0.34	0.34
アセトン	0.53	—
MEK	—	0.53

枝分かれポリマー生成物(C)及び(D)を次の手順を用いてつくった。

各々の反応容器に次の物質を添加した。

#### 段階 V

枝分かれポリマー生成物	(C) 量	(D) 量
マクロマー溶液(3)	22.34	—
マクロマー溶液(4)	—	22.36
ブチルアクリレート(BA)	15.94	15.96
ヒドロキシエチルメタクリレート(HEMA)	6.26	6.27
メチルメタクリレート(MMA)	6.26	6.27
スチレン(S)	0.102	0.102
メタクリル酸(MAA)	0.102	0.102
アセトン	1.81	—

各反応物を還流温度に加熱し、そして攪拌しながらそれに保ち、同時に次の物質の溶液を5分間かけて添加した。

#### 段階 VI

枝ポリマー生成物	(C) 量	(D) 量
アセトン	1.05	—
MEK	—	1.05
Vazo®52	0.1253	0.0627

生成物(C)反応物を追加のアセトン(1.0)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に120分間保

特表平6-506709 (22)

った。生成物(D)反応物を追加のMEK(1.0)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら80~84℃に180分間保った。

次いで次の溶液を各々それぞれの反応物に添加した。

段階 VII

枝ポリマー生成物	(C)	(D)
	量	量
アセトン	0.42	—
MEK	—	0.42
Vazo®52	0.0205	0.0102

生成物(C)反応物を追加のアセトン(0.4)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に120分間保った。生成物(D)反応物を追加のMEK(0.4)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら80~84℃に180分間保った。

次いで次の溶液を各々それぞれの反応物に添加した。

段階 VIII

枝ポリマー生成物	(C)	(D)
	量	量
アセトン	0.42	—
MEK	—	0.42
Vazo®67 (2,2'-アゾビス(2-メチルペンタンニトリル))	0.0102	0.0102

生成物(C)反応物を追加のアセトン(0.4)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら還流温度に180分間保った。次いでこのポリマー溶液を11.79部のアセトンで

ーバインダー成分として使用することができる。

実施例 6

アミノ官能基を持つ枝分かれポリマー生成物製造に使用するマクロマー溶液(5)を次の手順でつくった。

清浄な反応容器に次の物質を添加した。

段階 I

	量
ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)	4.71
メチルメタクリレート(MMA)	17.73
MEK	15.03

得られる溶液を還流温度に加熱し、そして攪拌しながらそれに保った。次にあらかじめ窒素の下で15分間混合した次の溶液を速やかに添加した。

段階 II

	量
MEK	2.95
SCT	0.0013
Vazo®52 触媒	0.0224

次にあらかじめ窒素の下で15分間混合した次の溶液を同時に添加した。

段階 III

溶液(A)	量
MEK	8.52
SCT	0.0021
Vazo®52	0.2445

希釈し、50℃に冷却しそして濾過して枝分かれポリマー生成物(C)を得た。この生成物(D)反応物を追加のMEK(0.4)でフラッシュし、その後反応物を攪拌しながら80~84℃に180分間保った。次いでこのポリマー溶液を13.62部のMEKで希釈し、50℃に冷却しそして濾過して枝分かれポリマー生成物(B)を得た。

各々の枝分かれポリマー生成物は同じ組成を持ち、それは

BA/HEMA/MMA/S/MAA/マクロマー  
38.92/15.29/15.29/0.25/0.25/30

であり、一万マクロマーは

BMA/HEMA/MMA/MMA  
43/30/2/25

である。

枝分かれポリマー生成物の分子量をゲル透過クロマトグラフィー法を用いて測定した。

枝分かれポリマー生成物(C)については重量平均分子量( $M_w$ )は399,000、そして数平均分子量( $M_n$ )は44,700であり、従って多分散度( $M_w/M_n$ )は8.93であった。

枝分かれポリマー生成物(D)については重量平均分子量( $M_w$ )は34,500、そして数平均分子量( $M_n$ )は9,200であり、従って多分散度( $M_w/M_n$ )は3.75であった。

枝分かれポリマー生成物(C)及び(D)の各々は印刷回路板などの製造のため、アルカリ性水性加工型フォトリソリスト及び感光性ソルダーマスク配合物におけるポリマ

段階 IV

溶液(B)	量
DMAEMA	4.26
MMA	16.01
MEK	0.53

溶液(A)を、54.8%を90分間かけて添加し、そして残りの45.2%をさらに240分間かけて添加して供給した。溶液(B)を、67%を120分間かけて添加し、そして残りの33%をさらに120分間かけて添加して供給した。添加終了後溶液(A)及び(B)の容器をそれぞれ0.35及び0.53部のMEKでフラッシュし、そして反応容器に添加した。各反応物を攪拌しながら還流温度に45分間保ち、次いで6.71部のMEKを添加した。次に反応物を還流温度にさらに30分間保ち、50℃に冷却しそして濾過してマクロマー溶液(5)を得、この物は

MMA/DMAEMA  
79/21

であった。

分子量を慣用的なゲル透過クロマトグラフィー(GPC)法を用いて測定した。重量平均分子量( $M_w$ )は7,778、そして数平均分子量( $M_n$ )は3,089であり、従って多分散度( $M_w/M_n$ )は2.51であった。マクロマー(5)のアミノ基の計算値は42である。

アミノ基を含むマクロマー(5)は印刷回路板などの製造のため酸性水性加工型フォトリソリスト配合物における





フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,  
DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, N  
L, SE), AU, CA, JP, KR

(72)発明者 シヤート・ザサード, フランク・レナード  
アメリカ合衆国デラウェア州 19806, ウ  
イルミントン, ウエストセブンティーン  
ストリート2305